

GEFÜGEAUSBILDUNG
IN DOTIERTER
ZINKOXID – KERAMIK

IRENE BAUMGARTNER

*Diss. München
1983*

GEFÜGEAUSBILDUNG IN DOTIERTER ZINKOXID-KERAMIK

Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität-München

vorgelegt

von

Irene Baumgartner

1983

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Weiß
2. Gutachter: Prof. Dr. H. P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 11. 8. 1983



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554007_0026

I N H A L T

	Seite
0 Inhaltsübersicht.....	I-VII
1 Einleitung.....	1
2 Zielsetzung.....	6
3 Theoretische Überlegungen zum Sintervorgang....	7
3.1 Schwindungsvorgang ohne Beteiligung einer flüssigen Phase.....	9
3.2 Schwindungsvorgang bei Anwesenheit einer flüssigen Phase.....	12
3.3 Kinetik des Kornwachstums.....	14
4 Experimentelle Meßmethoden.....	20
4.1 Probenherstellung.....	20
4.2 Differential-Thermo-Analyse (DTA).....	23
4.3 Röntgendiffraktometrie.....	27
4.4 Untersuchungen des Schwindungsprozesses.....	28
4.5 Untersuchungen zum Kornwachstum.....	30
4.6 Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit.....	32
5 Phasenanalyse.....	37
5.1 DTA-Untersuchungen.....	37
5.2 Zur Löslichkeit von Mn, Co, Ni und Sb im ZnO-Gitter.....	61

6.	Gefügebildung.....	84
6.1	Der Verdichtungsprozeß.....	84
6.1.1	Pulvercharakterisierung.....	84
6.1.2	Schwindungsverhalten von reinem ZnO.....	89
6.1.3	Einfluß von Dotierungen auf das Schwindungsverhalten von ZnO.....	97
6.1.4	Diskussion der Schwindungsergebnisse.....	105
6.2	Kornwachstum.....	108
6.2.1	Untersuchungen zum Kornwachstum von reinem ZnO.....	111
6.2.2	Einfluß von Dotierungen auf das Kornwachstums von ZnO.....	115
6.2.3	Diskussion zum Kornwachstum.....	133
6.3	Gefügebildung in Sb-dotierten ZnO- Präparaten.....	137
6.4	Die Bildung von ZnO-Epitaxieschichten.....	142
6.4.1	Einfluß der Temperaturbehandlung auf die Bildung der ZnO-Epitaxieschichten.....	150
6.4.2	Einfluß des $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ -Verhältnisses auf die Bildung der ZnO-Epitaxieschichten..	153
6.4.3	Der Einbau von Mangan in die ZnO- Epitaxieschichten.....	157
6.4.4	Elektrische Messungen an den ZnO- Epitaxieschichten.....	158
7.	Anhang.....	171
7.1	Elektrische Leitfähigkeit von ZnO-Keramik bei hohen Temperaturen.....	171
8.	Literaturverzeichnis.....	179

0 Inhaltsübersicht

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit grundlegenden Vorgängen beim Sintern dotierter ZnO-Keramik. Die Entdeckung der nichtlinearen, elektrischen Leitfähigkeit dotierter ZnO-Keramik eröffnete dem ZnO ein völlig neues Anwendungsgebiet als Überspannungsschutz in der Elektrotechnik und Elektronik in Form des sogenannten Varistors. Die technischen Varistoren enthalten in der Regel bis zu ca zehn verschiedene Oxidsysteme; Eine erschöpfende Aufklärung aller Phasenbeziehungen erfordert daher vieljährige Forschungsarbeit.

Hauptkomponente der Varistoren ist in allen Fällen ZnO. Im Rahmen der eigenen Arbeit wurden neben reinem ZnO Mischsysteme mit jeweils nur einer einzigen Dotierungskomponente, vor allem Wismut, Praseodym, Mangan, Kobalt, Titan, Nickel oder Antimon untersucht. Die Dotierung erfolgte durch Zugabe der entsprechenden Oxide.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1.) Die Löslichkeitsgrenze von Mangan (Mn_3O_4) beträgt 4.95 At %. In Richtung der a- und c-Achse wird beim Einbau von Mangan in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ eine Aufweitung beobachtet. Für die Gitterkonstanten bei der Dotierung x gilt:

$$\begin{aligned} a(x) &= 3.250 + 0.133 \cdot x \quad \text{in \AA} & (r^2 &= 0.996) \\ c(x) &= 5.206 + 0.150 \cdot x \quad \text{in \AA} & (r^2 &= 0.994) \end{aligned}$$

r = Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden

Beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze wird das überschüssige Mangan in Form von tetragonalem ZnMn_2O_4 gebunden. Ein Nachweis dieser Phase ist bei einem Zusatz von 6 At % Mangan sicher möglich ($a = 5.720 \text{ \AA}$, $c = 9.245 \text{ \AA}$).

2.) Das ZnO-Gitter kann bis zu 19.8 At % Kobalt (Co_3O_4) aufnehmen. Aufgrund des kleinen Unterschieds der Ionenradien von Zn^{2+} (0.76 Å) und Co^{2+} (0.74 Å) ändern sich die Gitterparameter nur geringfügig. In Richtung der c-Achse wird das Gitter mit zunehmendem Einbau von Kobalt in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ linear kontrahiert. Es gilt:

$$c(x) = 5.206 - 0.016 x \quad \text{in Å} \quad (r^2 = 0.992)$$

In Richtung der a-Achse dagegen läßt sich die Änderung der Gitterkonstanten nicht mehr befriedigend durch eine einzige Gerade darstellen ($r^2 = 0.978$). Bis zu einer Dotierungskonzentration $x = 0.1$ (10 At %) gilt:

$$a(x) = 3.250 + 0.021 x \quad \text{in Å} \quad (r^2 = 0.997)$$

Für 0.1 (10 At %) $< x < 0.2$ (20 At %) gilt:

$$a(x) = 3.251 + 0.011 x \quad \text{in Å} \quad (r^2 = 0.992)$$

Dies deutet darauf hin, daß Kobalt je nach Dotierungsmenge in unterschiedlicher Weise in das Gitter eingebaut wird. Die Dotierung bis zu einer Konzentration von 10 At % bewirkt eine stärkere Gitteraufweitung als die weitere Dotierung bis zu 20 At %. Ob das eingebaute Kobalt in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegt oder an einer Konzentration von 10 At % neben Tetraederlücken auch Oktaederlücken besetzt, konnte nicht entschieden werden. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze von 20 At % konnte das kubische CoO als zweite Phase nachgewiesen werden.

3.) Der Einbau von Nickel in das ZnO-Gitter führt wegen des gegenüber Zn^{2+} (0.76 Å) sehr viel kleineren Ionenradius des Ni^{2+} (0.70 Å) zu einer Kontraktion des Gitters. Die Löslichkeitsgrenze ist bei 3.5 At % Nickel erreicht. Die a- und c-Achsen ändern sich wie folgt:

$$a(x) = 3.250 + 0.020 x \quad \text{in Å} \\ (r^2 = 0.995)$$

$$c(x) = 5.206 - 0.135 x \quad \text{in Å} \\ (r^2 = 0.996)$$

Beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze liegt neben der nickelgesättigten $\text{Zn}_{0.965}\text{Ni}_{0.035}\text{O}$ - Phase kubisches NiO vor.

Abgesehen von der Problematik bei dem Einbau von Kobalt in das ZnO-Gitter liegen sowohl Mangan als auch Nickel als zweiwertige Ionen im ZnO-Gitter vor.

4.) Bei einer Dotierung von ZnO mit Titan oder Antimon bildet sich schon bei geringen Konzentrationen (0.1 At%) eine zusätzliche Phase, die als Ti-Zn- bzw. Sb-Zn-Spinell identifiziert werden konnte (Zn_2TiO_4 , $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$). Diese Spinelle sind in der Literatur bekannt. Die Zinkatome besetzen die Tetraederplätze, sowie einen Teil der Oktaederplätze. Antimon bzw. Titan sind auf Oktaederplätzen eingebaut.

5.) Die Dotierung mit Wismut bringt ein völlig anderes Phasenverhalten. Sie führt zur Ausbildung einer Schmelze, die den gesamten Sintervorgang und die Gefügeausbildung charakteristisch verändert. Die Ausbildung einer Schmelzphase läßt sich bereits bei einer Zugabe von 1 At % Wismut sicher erkennen: In der DTA tritt ein reversibler, endothermer Prozeß bei $725\text{--}750^\circ\text{C}$ auf.

6.) Die Dotierung mit Praseodym führt zu einem sehr komplexen Verhalten. Dies hängt einerseits damit zusammen, daß das Praseodymoxid bei höherer Temperatur sehr leicht Sauerstoff abgibt und damit seine Oxidationsstufe ändert; andererseits wird bei hoher Temperatur (ca 1350°C) eine Schmelzphase ausgebildet. Über die Natur dieser Schmelzphase können keine detaillierten Angaben gemacht werden.

7.) Der Sinterprozeß, der die Gefügeausbildung in dotierter ZnO-Keramik steuert, wurde an Hand von Schwindungs- (Verdichtungs-) und Kornwachstumsuntersuchungen charakterisiert.

Die Schwindung von reinem ZnO setzt bei ca 550°C ein. Die Temperatur, bei der 1 % der linearen Schwindung erreicht wird, erhöht sich bei Dotierung in der Reihenfolge Bi, Mn, Co, Pr von 550°C (reines ZnO) auf 950°C (ZnO-Pr_{6,11}).

Die Kinetik der Schwindung von reinem ZnO, sowie ZnO-Mn_{3,4} und ZnO-Pr_{6,11} läßt sich nach der Theorie von Johnson und Cutler, die auf den grundlegenden Arbeiten von Kingery und Coble aufbaut, beschreiben. Diese Theorie basiert auf geometrisch eindeutig definierten Teilchenmodellen und wurde so erweitert, daß durch sie auch die Schwindung realer Pulver erfaßt werden kann. Es gilt:

$$\Delta L/L_0 = (K_1)^m t^m$$

$\Delta L/L_0$ = lineare Schwindung, K_1 = Geschwindigkeitskonstante, t = Zeit, m = vom Schwindungsmechanismus abhängiger Exponent

Der ermittelte Zeitexponent $m = 0.31$ läßt nach dieser Theorie auf einen Schwindungsmechanismus durch Diffusion über die Korngrenze schließen. Die Dotierungszusätze

Mangan und Praseodym beeinflussen diese Korngrenzen-
diffusion, indem sie die Aktivierungsenergie gegenüber
reinem ZnO geringfügig erhöhen ($\text{ZnO} = 376 \pm 30 \text{ KJ/Mol}$,
 $\text{ZnO-Mn}_2\text{O}_4 = 386 \pm 30 \text{ KJ/Mol}$, $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11} = 470 \pm 30 \text{ KJ/Mol}$).

9.) Da bei der Dotierung mit Bi_2O_3 eine Schmelzphase
entsteht, folgt auch der Schwindungsprozeß einer anderen
Kinetik. Die experimentell beobachteten Werte stehen
mit einer Beziehung für den Stofftransport durch einen
Lösungs-Ausscheidungs-Vorgang in Einklang. Es gilt:

$$\Delta L/L_0 = (K_2)^{1/3} r^{-4/3} t^{1/3}$$

r = Partikelradius

Gegenüber reinem ZnO findet man eine erhöhte Aktivierungs-
energie, gleichzeitig aber auch einen deutlich erhöhten
Geschwindigkeitskoeffizienten. Man muß zum Verständnis
dieser Ergebnisse berücksichtigen, daß bei einem
Schwindungsvorgang über eine flüssige Phase neben der
Auflösungsgeschwindigkeit der festen Phase auch die
Keimbildungswahrscheinlichkeit der neuen Phase eine
Rolle spielt. Streng genommen müßte man daher zwischen
der Aktivierungsenergie für das Kristallwachstum und für
die Keimbildung unterscheiden.

10.) Die Untersuchungen des Kornwachstums von reinem ZnO
ergeben in Übereinstimmung mit der Literatur eine
Aktivierungsenergie von $356 \pm 30 \text{ KJ/Mol}$. Das Kornwachstum
folgt dem Gesetz:

$$\bar{D}^3 - \bar{D}_0^3 = K t$$

$\bar{D}$ = mittlerer Korndurchmesser, $\bar{D}_0$ = mittlerer Korndurch-
messer für $t = 0$

11.) Auch bei Dotierung mit Kobalt und Mangan bleibt
im Löslichkeitsbereich dieses Wachstumsgesetz erhalten.
Die Aktivierungsenergie ist gegenüber reinem ZnO erhöht

($\text{ZnO-Mn}_3\text{O}_4 = 438 \pm 30 \text{ KJ/Mol}$, $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4 = 396 \pm 30 \text{ KJ/Mol}$). Die Feinkörnigkeit des Gefüges verdeutlicht die bei diesen Systemen herabgesetzte Kornwachstumsgeschwindigkeit.

12.) Bei Zusatz von Wismut stellt die Diffusion durch die gebildete Schmelzphase den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beim Kornwachstum dar. Für dieses System ergibt sich gegenüber reinem ZnO eine erniedrigte Aktivierungsenergie von $321 \pm 30 \text{ KJ/Mol}$ und es tritt ein stark beschleunigtes Kornwachstum auf.

13.) Derselbe formale Mechanismus wie im Fall der Wismutdotierung wird auch bei praseodymhaltigem ZnO bei Temperaturen oberhalb 1350°C wirksam, da sich bei dieser Temperatur eine flüssige Phase bildet. Unterhalb von 1350°C steuert die Korngrenzendiffusion des in ZnO unlöslichen Praseodyms den Kornwachstumsprozeß. Für den Exponenten des Zeitgesetzes wird der für diesen Mechanismus charakteristische Wert $n = 4$ erhalten. Die Aktivierungsenergie beträgt für diesen Fall $620 \pm 30 \text{ KJ/Mol}$, für den Kornwachstumsprozeß unter Beteiligung einer flüssigen Phase ab 1350°C dagegen $1480 \pm 30 \text{ KJ/Mol}$.

Das Kornwachstum von ZnO wird durch eine Dotierung mit Wismut beschleunigt. Alle anderen Zusätze hemmen den Kornwachstumsprozeß in der Reihenfolge Kobalt, Titan, Mangan und Praseodym in zunehmendem Maße.

14.) Die stärkste kornwachstumshemmende Wirkung in ZnO bewirkt eine Dotierung mit Antimon (Sb_2O_3). Es bildet sich eine äußerst unregelmäßige Kornstruktur, die eine quantitative Gefügeanalyse undurchführbar macht. Angeätzte Gefügeschliffe solcher Proben zeigen innerhalb der Körner Ätztufen, die als Inversions-Domängengrenzen identifiziert werden konnten.

15.) Einem Literaturhinweis folgend wurde bestätigt, daß sich aus einer dotierten Wismutoxidschmelze beim Abkühlen ZnO ausscheidet.

Da diese Schmelze auch in Varistorkeramik auftritt, wurden eigene Überlegungen hinsichtlich einer epitaktischen Abscheidung des Reaktionsproduktes ZnO auf den bereits gewachsenen ZnO -Körnern überprüft. Es konnte an einer "sandwichartigen" Modellgeometrie tatsächlich gezeigt werden, daß während der Abkühlphase zwischen 950°C und 850°C ZnO orientiert aufwächst.

16.) Diese Epitaxieschichten wachsen besonders gut erkennbar auf Co-dotierten ZnO -Körnern, die eine intensive Grünfärbung aufweisen, auf. Manganoxid ist unter gleichen Bedingungen in den Epitaxieschichten löslich. Dieser Vorgang kann an Hand der auftretenden Gelbfärbung der Aufwachsschichten verfolgt werden.

17.) In realen Varistorkeramikzusammensetzungen mit hohem Wismutgehalt treten massive, gut beobachtbare, wismuthaltige Zwickelbereiche auf. In diesen Bereichen deuten sich ZnO -Epitaxieschichten an.

18.) Die Erwartung, daß derartige Epitaxieschichten varistorwirksam sein könnten, konnte experimentell durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit nicht bestätigt werden. Sowohl innerhalb der Epitaxieschichten, als auch am Übergang Epitaxieschicht- ZnO -Korn zeigte sich ein gutes elektrisches Leistvermögen. Da die Bedingungen des Modellexperiments möglicherweise von den Verhältnissen in realer Varistorkeramik abweichen, kann noch keine gültige Aussage über die Bedeutung einer epitaktischen ZnO -Abscheidung getroffen werden.

1. Einleitung

ZnO stellt auf Grund seiner besonderen Eigenschaften ein wichtiges Ausgangsmaterial für Wissenschaft und Technik dar. Es zeichnet sich durch die Anisotropie der Kristallstruktur aus, die dem Wurtzittyp mit hexagonal dichtester Packung entspricht. Viele seiner Anwendungen hängen mit den Besonderheiten seiner Defektstruktur und der damit verknüpften Nichtstöchiometrie, der starken Absorption von ultravioletter Strahlung, den halbleitenden, fotoleitenden und piezoelektrischen Eigenschaften, sowie dem amphoteren chemischen Verhalten zusammen. Daher wird ZnO z.B. als Pigment, Katalysator, Gasdetektor und Schutz vor ultravioletten Strahlen eingesetzt.

In jüngster Zeit hat die Entdeckung der nichtlinearen elektrischen Leitfähigkeit von dotierter ZnO-Keramik ein völlig neues Anwendungsgebiet für dieses Material eröffnet. So wird ZnO seit den 70er Jahren im industriellen Maßstab zu einem keramischen Bauelement verarbeitet, dem sogenannten ZnO-Varistor. Unter Varistoren versteht man spannungsabhängige Widerstände (VARiable resISTORS), deren Strom-Spannungscharakteristik sich durch die empirische Relation

$$I = C \times U^{\alpha} \quad (1)$$

I, U = Strom und Spannungsabfall am Varistor

C = geometrieabhängige Bauelementkonstante

α = Nichtlinearitätskoeffizient

beschreiben läßt.

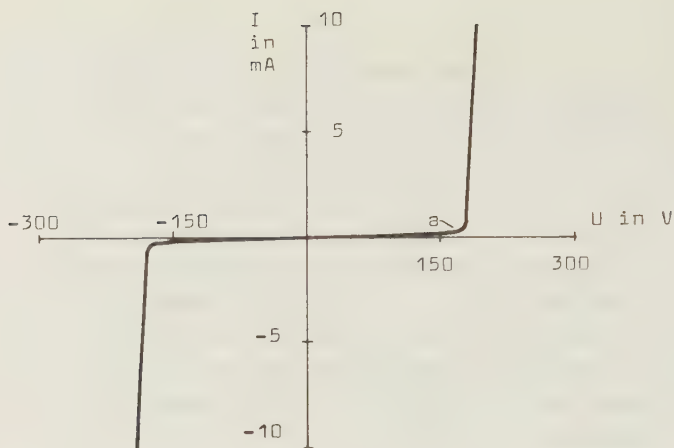


Abbildung 1: Strom-Spannungskennlinie eines Varistors

Abbildung 1 zeigt den typischen U-I-Kennlinienverlauf eines Varistors. Bis zu dem Spannungswert in Punkt a, der sogenannten Ansprechspannung, befindet sich der Varistor in einem hochohmigen Zustand und wirkt als Isolator. Bei höheren Spannungen dagegen nimmt das Bauelement in überproportionalem Maß Strom auf. Dies ermöglicht den Einsatz solcher Varistor-Bauelemente als Überspannungsschutz. Die Schutzfunktion beruht auf der Leistungsübernahme durch das Bauelement beim Übersteigen eines bestimmten Spannungswertes, dessen Untergrenze derzeit bei 15 V liegt und der über die Keramikdicke und Gefügeparameter bis zu einigen hundert Kilovolt beliebig einstellbar ist. An Hand des Prinzipschaltbildes in Abbildung 2 wird die Schutzfunktion des ZnO-Varistors deutlich. Übersteigt aus irgendwelchen Gründen die Spannung den kritischen Wert der Ansprechspannung, so bricht der Innenwiderstand des Varistors reversibel zusammen und der Strom fließt nun mit steigender Spannung über den Varistor ab. Ein

schnelles Einsetzen der Schutzfunktion ist umso besser gewährleistet, je höher der Wert des Nichtlinearitätskoeffizienten α ist. Bei ZnO-Varistoren mit $\alpha = 70$ werden heute Ansprechgeschwindigkeiten von einigen Nanosekunden erreicht.

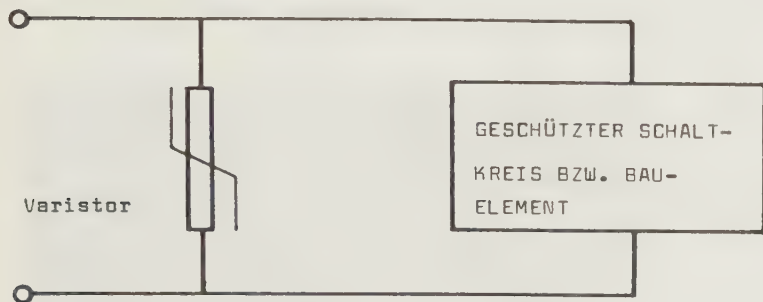


Abbildung 2: Prinzipschaltbild zur Funktionsweise eines Varistors

ZnO-Varistoren werden nach klassischen, keramischen Verfahrensschritten hergestellt. ZnO-Pulver wird mit einer Reihe von Metalloxidpulvern gemischt, gemahlen und zu den gewünschten Formkörpern verpreßt. Diese Rohlinge niedriger Dichte (etwa 50 % der theoretischen Dichte) werden bei Temperaturen von $1100-1300^{\circ}\text{C}$ gesintert. Während dieses Brennprozesses läuft eine Vielzahl von physikalisch-chemischen Reaktionen ab, die letztlich die Eigenschaften des entstehenden Keramikelementes bestimmen. Die gebräuchlichsten Varistorrezepturen enthalten ca 90 % ZnO und bis zu zehn Prozent verschiedenartige Metalloxidzusätze. Prinzipiell lassen sich diese in zwei Gruppen unterteilen, von denen zwei typische Vertreter in Tabelle 1 gegenübergestellt sind.

Grundmaterial	Dotierungen und Sinterhilfen
1. ZnO	Bi_2O_3 , CoO , MnO , Cr_2O_3 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 B_2O_3 , TiO_2 , SnO_2
2. ZnO	Pr_6O_{11} , CaO , CoO , La_2O_3

Tabelle 1: Typische Varistorzusammensetzungen

Entscheidend für die Ausbildung des Varistoreffektes sind die beiden Zusätze Wismutoxid und Praseodymoxid in Verbindung mit Kobaltoxid. Mit Hilfe der anderen Dotierungen, deren Wirkungsweise im Einzelnen noch nicht zufriedenstellend geklärt ist, gelingt es, die gewünschten Varistoreigenschaften einzustellen, die letztlich stark mit der Gefügeausbildung der entstehenden Keramik gekoppelt sind. Ein typischer Gefügausschnitt ist in Abbildung 3 dargestellt und zeigt mehrere Phasen, die genauer bezeichnet sind. Die Träger des Varistoreffektes sind die großen, dotierten und leitfähigen ZnO-Körner. Es wird angenommen, daß sich an ihren Korngrenzen während des Sinterns dünne, isolierende Zonen von einigen Nanometern Dicke gebildet haben, die als Sperrschicht wirken. Leitfähigkeitsmessungen über die Korngrenze hinweg zeigen im Sinne eines "Mikrovaristors" eine Ansprechspannung von 3.4 V (1). Damit wird verständlich, daß die Ansprechspannung des Varistorbauelementes von der Anzahl der sperrenden Korngrenzen abhängt. Sie kann also über die Korngröße des Gefüges und die Geometrie des Bauelementes variiert werden.

Der Leitungsmechanismus im ZnO-Varistor ist bis heute noch nicht ausreichend geklärt. Die ersten Modelle (27, 28) stützen sich auf die Annahme, daß die Sperrschichten zwischen den leitenden ZnO-Körnern durch eine isolierende Fremdphase bewirkt werden. Die nicht-lineare Leitfähigkeit basiert nach Matsuoka (27) auf

raumladungsbeschränktem Strom in der Fremdphase, nach Levinson (28) hingegen auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Hierbei wird die zwischen den leitfähigen ZnO-Körnern eingelagerte Fremdstoffschicht von Elektronen überwunden. Neuere Untersuchungen lassen jedoch vermuten, daß die dotierten ZnO-Körner selbst für den Varistoreffekt verantwortlich sind, dergestalt, daß hier eine dünne ZnO-Materialzone im Korngrenzenbereich vom Tunneleffekt betroffen ist (2).

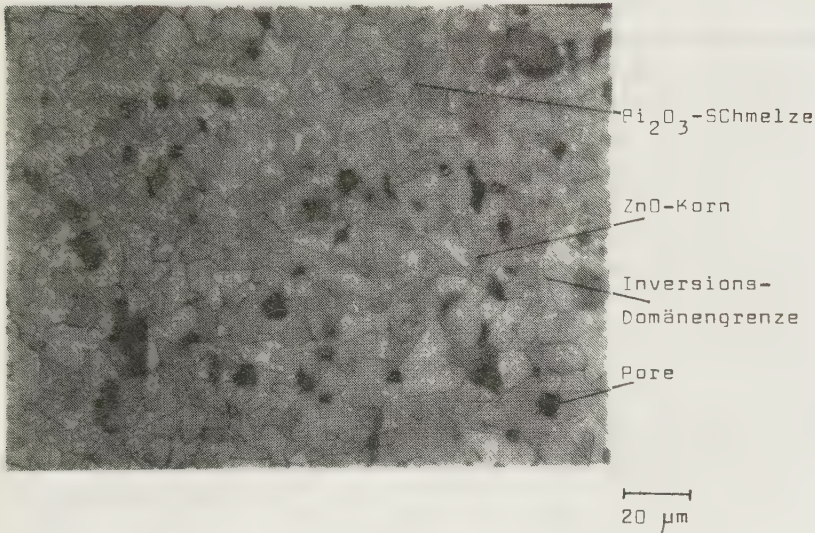


Abbildung 3: Gefügebild eines ZnO-Varistors

2. Zielsetzung

Die Aufklärung des wichtigen Leitungsmechanismus von dotierter ZnO-Keramik liegt seit einiger Zeit im Interesse der Fachwelt. Dagegen gibt es derzeit kaum Ansätze zu einem Verständnis der Gefügeentwicklung bei der Varistorherstellung. Die Varistoreigenschaften werden aber durch die Gefügestruktur entscheidend mitbestimmt. Bei der industriellen Fertigung wird die Gefügeentwicklung durch die Sinterführung empirisch beherrscht, so daß Bauelemente hoher Ansprüche herstellbar sind. Über die physikalisch-chemischen Grundvorgänge, die den Sinterprozeß in diesen Vielkomponentensystemen beeinflussen, liegen jedoch nur wenig exakte Vorstellungen vor. Eine der Schwierigkeiten bei der Aufklärung der Sintervorgänge beruht auf der sehr komplexen Zusammensetzung dieser Stoffsysteme.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Anzahl der Stoffkomponenten reduziert und die Untersuchungen jeweils auf Zweistoffsysteme beschränkt. Das Sinterverhalten von reinem ZnO und binären Mischungen aus ZnO und einem der wichtigsten Dotierungsoxide wurde an Hand der Schwindungs- und Kornwachstumsvorgänge charakterisiert. Dies sollte eine Vorstellung über die Sintermechanismen und die Auswirkung der Dotierungen auf die Gefügestruktur vermitteln.

Neben der Gefügebildung ist die Aufklärung der Natur der sperrenden Zonen an den Korngrenzen der ZnO-Körner von grundlegender Bedeutung für ein Verständnis des Varistoreffektes. Über Ursachen und Wirkung dieser Korngrenzenschichten besteht in der Literatur noch vielfach Unklarheit. Einen neuartigen Einstieg in diese Problematik bot der in der vorliegenden Arbeit entstandene Verdacht, daß während des Herstellungsprozesses eine dünne, isolierende Schicht aus ZnO auf die bereits ausgebildeten ZnO-Kristallite aufwächst und für den Varistoreffekt maßgeblich ist. Diesem speziellen Aspekt der Gefügebildung näher zu kommen, ist Gegenstand verschiedener Modelleexperimente an simulierten Korngrenzen.

3. Theoretische Überlegungen zum Sintervorgang

Der Begriff "Sintern" umfaßt alle Vorgänge, die ein Pulveraggregat durch Temperaturbehandlung unterhalb des Schmelzpunktes in einen kompakten, mehr oder weniger dichten Körper mit guter Festigkeit überführen. Das bis zu einem gewissen Grad vorverdichtete Pulveraggregat besteht aus sich berührenden mono- oder polykristallinen Pulverkörnern, die ein kontinuierliches Porensystem umschließen.

Während des Sinterns führt der Verdichtungsprozeß zu einer Verringerung der Porosität durch eine Verminderung der Poren in Anzahl und Größe. Die treibende Kraft hierzu stellt der Enthalpiegewinn durch die Abnahme der freien Oberfläche dar. Im Anfangsstadium bilden sich zunächst an den Kontaktpunkten der Körner sogenannte Sinterhälse aus, die zu einer Abrundung der anfänglich zerklüfteten Porenformen führen. Als Sinterhälse bezeichnet man Brücken, die zwischen den Körnern durch einen Materialtransport zu den Kontaktpunkten entstehen. In Abbildung 4 ist die Ausbildung eines Sinterhalses beim Aneinandersintern zweier Kugeln schematisch dargestellt. Der Materialtransport kann prinzipiell durch Volumen-, Oberflächen-, Korngrenzendiffusion oder durch einen Verdampfungs-Kondensationsprozeß erfolgen.

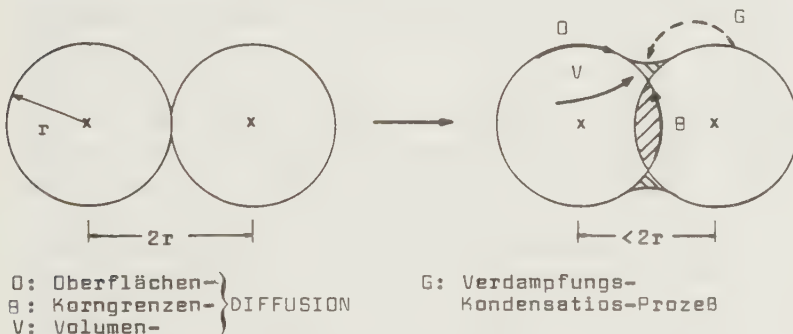


Abbildung 4: Entstehung eines Sinterhalses beim Zusammensintern von zwei Kugeln

Im Haupt- und Endstadium des Sinterprozesses wird die Größe der Poren durch Leerstellendiffusion bzw. Diffusion der eingeschlossenen Gasphasen verringert, bis sie schließlich teilweise verschwunden sind. Diese Verminderung der Gesamtporosität drückt sich makroskopisch in einem Schwinden des Sinterkörpers aus, das in der vorliegenden Arbeit zur Charakterisierung des Verdichtungsprozesses dient.

Parallel zu diesen Vorgängen setzt bei erhöhter Temperatur auch das Wachstum der Pulverkörner selbst ein. Ähnlich wie bei der Verdichtung stellt der Enthalpiegewinn durch die Verringerung der Korngrenzflächen die Triebkraft für das Kornwachstum dar. Das Kornwachstum im festen Zustand wird durch Volumen- oder Korngrenzendiffusion bestimmt mit dem zusätzlichen Einfluß des Porengefüges.

Von entscheidender Bedeutung für die Kinetik des Sintervorgangs ist vielfach das Auftreten einer flüssigen Phase. Während im Festkörper die langsamen Volumen-, Korngrenzen- oder Oberflächendiffusionen die Träger des Stofftransportes darstellen, kann eine flüssige Phase (Schmelze) durch die auftretenden Kapillarkräfte und die Vergrößerung der direkten Kontaktflächen zwischen den Körnern, sowohl die Verdichtung, als auch das Kornwachstum begünstigen.

3. Theoretische Überlegungen zum Sintervorgang

3.1 Schwindungsvorgang ohne Beteiligung einer flüssigen Phase

Systematische Untersuchungen zur Beschreibung der Sinterkinetik im Anfangsstadium des Sinterns wurden erstmals von Kuczynski an geometrisch klar definierten Modellen durchgeführt (3). Dabei wurde die Entstehung und das Wachstum von Sinterhalsen zwischen einer Kugel und einer Ebene, zwischen einem Zylinder und einer Ebene und zwischen zwei Kugeln in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit eingehend untersucht und mathematisch beschrieben. Diese Arbeiten wurden von Kingery, Coble und Berg (4-6) fortgesetzt und führten zu kinetischen Beziehungen, die den Sinterprozeß auf der Basis des Sinterhalswachstums beschreiben. Diese Anschauungen haben einen entscheidenden Beitrag zum phänomenologischen Verständnis des Schwindungsvorgangs geliefert. Die oben beschriebenen Modellsysteme aus zwei Teilchen ermöglichen wegen ihrer einfachen geometrischen Verhältnisse detaillierte Studien. Die daraus abgeleiteten Zeitgesetze sind jedoch vielfach nicht in der Lage das Schwindungsverhalten realer Pulver befriedigend zu erfassen. Zusätzlich treten bei diesen Systemen noch Unsicherheitsfaktoren auf, wie z.B. sehr hohe Sintertemperaturen nahe des Schmelzpunktes der relativ großen Teilchen oder Einflüsse einer möglichen Kristallanisotropie auf das Sinterhalswachstum.

Die Probleme dieser Zweiteilchenmodelle könnten umgangen werden, wenn die Schwindung an sogenannten idealen Pulvern aus gleichgroßen, kugelförmigen Teilchen homogener Zusammensetzung direkt verfolgt werden könnte. Alle erhältlichen Pulver sind jedoch aus Partikeln ungleicher Größe und Form zusammengesetzt. Versuche, die Schwindung solcher realer Pulver mit der Theorie in Übereinstimmung zu bringen blieben lange Zeit von zweifelhaftem Erfolg. Johnson und Cutler (7) entwickelten schließlich eine weitere kinetische Beziehung, die auf den bisherigen mathematischen Beschreibungen des Sinterprozesses aufbaut, jedoch

darüber hinaus auch Kontakte zwischen zwei parabolischen Körpern, sowie einem Kegel und einer Ebene berücksichtigt. Es entstand schließlich eine Gleichung, die die zeitliche Entwicklung der linearen Schwindung $\Delta L/L_0$ mit dem Diffusionskoeffizienten D , dem Partikelradius r , dem Leerstellenvolumen a^3 und der Grenzflächenenergie γ korreliert:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{k^* \gamma a^3 D^*}{k T r^p} \right)^m t^m = (K_1)^m t^m \quad (2)$$

k = Boltzmannkonstante, T = absolute Temperatur, p, k^* = geometrieabhängige Konstanten, m = Exponent des Schwindungsgesetzes.

In Tabelle 2 sind die Werte für die Konstanten p , m und K aus Gleichung 2 aufgeführt.

Diffusions- mechanismus	Kontakt- geometrie	K^*	m	p
Gitterdiffusion	Kugeln	$31/\pi^2$	0.46	3
Gitterdiffusion	Paraboloid	$20/\pi$	0.46	2
Gitterdiffusion	160° Kegel und Ebene	$180 \tan^2 10^\circ$	0.33	3
Gitterdiffusion	kugelig ge- krümmte Sinterhalse	$\pi^2/23$	0.46	3
Korngrenzen- diffusion	Kugeln	$50b/7\pi$	0.31	4
Korngrenzen- diffusion	Paraboloid	$10 \cdot 2b/7\pi$	0.31	3
Korngrenzen- diffusion	160° Kegel und Ebene	$55b \tan^2 10^\circ$	0.25	4
Korngrenzen- diffusion	kugelig ge- krümmte Sinterhalse	$3b/2$	0.31	4

Tabelle 2: Konstanten K^* , m und p aus Gleichung 2
(b = Korngrenzendicke)

Der Schwindungsexponent m kann aus der Steigung der doppel-logarithmischen Darstellung der Schwindung gegen die Zeit berechnet werden. Meistens sind die experimentell ermittelten Schwindungsisothermen im zeitlichen Anfangsstadium wegen systematischer Meßfehler (Zeitkomponente der Aufheizphase, größerer relativer Anteil von Zeit- und Längenmeßfehlern für kurze Sinterzeiten) gekrümmt. Durch eine Zeit- und Längskorrektur, δL , δt , kann jedoch nachträglich eine Linearisierung durchgeführt werden, die im Ergebnisteil näher beschrieben wird. Die Gleichung 2 wird deshalb zu

$$\frac{\Delta L}{L_0 - \delta L} = \left(\frac{K^* \gamma a^3 D^*}{k T r^p} \right)^m (t - \delta t)^m \quad (3)$$

umgeformt. Gemäß Tabelle 2 erlaubt der Exponent m direkte Rückschlüsse auf den Sintermechanismus. Übersteigt sein Wert 0.31 so wird die Schwindung durch einen Gitterdiffusionsmechanismus bestimmt. Für kleinere Exponenten erfolgt der erforderliche Materialtransport zunehmend durch Korngrenzendiffusion.

Im Gegensatz zu den Zeitgesetzen nach Kingery, Coble und Berg (4-6), die die Kinetik des Sinterhalswachstums beschreiben, wird in Gleichung 2 die zeitliche Änderung der linearen Schwindung erfaßt. Der Vorteil dieser Betrachtungsweise liegt darin, daß der makroskopische Schwindungsprozeß eines Sinterkörpers in der Praxis wesentlich einfacher zugänglich und zu verfolgen ist, als das Wachstum von Sinterhälsen.

3.2 Schwindung bei Anwesenheit einer flüssigen Phase

Nicht selten treten im Verlauf des Sintervorgangs flüssige Phasen in Form meist eutektischer Schmelzen auf. Um eine möglichst vollständige Verdichtung zu erreichen, muß diese flüssige Phase jedoch einige Voraussetzungen erfüllen:

- ausreichend großer Anteil der flüssigen Phase
- gute Löslichkeit des Feststoffes
- gute Benetzung der Feststoffpartikel

Für diesen Fall lassen sich nach Kingery (8) drei Stufen des Schwindungsvorgangs unterscheiden.

Zu Beginn der Flüssigphasenbildung durch einen Schmelzprozeß setzt die sogenannte "Umordnungsreaktion" ein. Auf Grund des Kapillardrucks werden die Feststoffpartikel so umgelagert, daß sich ein Maximum an Packungsdichte bzw. ein Minimum an resultierender Porenoberfläche einstellt. Mit der Annahme, daß dieser Prozeß durch viskoses Fließen gesteuert wird, gilt die Beziehung:

$$\Delta L/L_0 \approx t^{1+y} \quad (4)$$

wobei der Exponent $(1+y)$ nur geringfügig größer 1 ist. Der Anteil dieser "Umordnungsreaktion" an der Gesamtschwindung ist jedoch vielfach sehr gering.

Ist diese Partikelumlagerung beendet, so liegt eine dichtest gepackte Anordnung der Feststoffteilchen vor, die durch dünne Flüssigphasenfilme voneinander getrennt sind. Bei fortschreitender Verdichtung setzt nun ein "Lösungs-Ausscheidungs-Prozeß" ein. Wegen der höheren Löslichkeit der unter mechanischem Druck stehenden Kontaktpunkte der Feststoffpartikel gegenüber der restlichen Feststoffoberfläche, wird Material von diesen Kontakt-

zonen abtransportiert. Dies bewirkt letztlich eine Annäherung der Teilchenschwerpunkte und die Schwindung setzt merklich ein. Für das Zusammensintern von zwei Kugeln konnte Kingery (8) die Kinetik des Schwindungsvorgangs für den "Lösungs-Ausscheidungs-Prozeß" ableiten.

Unter der Annahme, daß die Geschwindigkeit des Materietransportes durch Diffusion in der flüssigen Phase bestimmt wird, ergibt sich folgendes Zeitgesetz:

$$\Delta L/L_0 = (K_2)^{1/3} r^{-4/3} t^{1/3} \quad (5)$$

K enthält den Diffusionskoeffizienten und die materialspezifischen Kenngrößen, während r den Partikelradius und t die Zeit darstellen.

Ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt jedoch die Phasengrenzflächenreaktion des Lösungsvorganges des Feststoffes, so ergibt sich ein parabolisches Zeitgesetz

$$\Delta L/L_0 = (K_3)^{1/2} r^{-1} t^{1/2} \quad (6)$$

Während des Sinterprozesses ist zusätzlich zu erwarten, daß sich eine bestimmte Anzahl der Feststoffpartikel durch einen sogenannten Koaleszenz-Prozeß in einer Art zueinander orientiert haben, daß ihre Grenzflächenenergie geringer ist als die doppelte Grenzflächenenergie fest-flüssig. An diesen Kontaktflächen sind die Partikel nicht mehr gut benetzbar. Daher kann die Verdichtung in solchen Bereichen nur durch reine Festkörperdiffusion getragen werden; die rasche Verdichtung durch die flüssige Phase wird nicht mehr wirksam. Die Geschwindigkeit der Schwindung sollte deshalb auf die beim reinen Feststoffsystem beobachtete abnehmen.

3.3 Kinetik des Kornwachstums

Die treibende Kraft für das Kornwachstum liefert der Abbau energiereicher Grenzflächen beim Übergang von einem feinkörnigen zu einem grobkörnigen Gefüge. Dieser Prozeß erfolgt über eine Wanderung der Korngrenzen. Die Kornwachstumsprozesse können daher unter der Voraussetzung, daß die Kornwachstumsrate proportional zur Korngrenzenwanderung ist, durch die unterschiedlichen Mechanismen der Korngrenzenverschiebung beschrieben werden. Die Korngrenzenwanderung wird auf den Druckgradienten ΔP , der durch die Krümmung der Korngrenzen verursacht wird, zurückgeführt.

$$\Delta P = \gamma (1/r_1 + 1/r_2) \quad (7)$$

γ = Korngrenzenenergie, r_1 , r_2 = Krümmungsradien der Korngrenzen

Mit der Annahme, daß die Krümmungsradien proportional zum Korndurchmesser D sind und die Kornverteilung konstant bleibt, gilt die folgende Beziehung analog für das ganze Kollektiv:

$$(1/r_1 + 1/r_2) = 1/(c\bar{D}) \quad (8)$$

$\bar{D}$ = mittlerer Korndurchmesser, c = Proportionalitätskonstante

Der Enthalpiegewinn ΔG , der bei dem Transport des Volumens $\bar{V}$ durch die Druckdifferenz ΔP von einer Seite der Korngrenze auf die andere resultiert, lautet:

$$\Delta G = \gamma \bar{V} 1/(c\bar{D}) \quad (9)$$

Im einfachsten Fall, einem einphasigen System, erfolgt dieser Stofftransport durch Wanderung einzelner Atome über die Korngrenze der Dicke w hinweg. Die treibende Kraft F für diesen Prozeß liegt in dem Enthalpiegewinn pro Überwundener Strecke dx und kann wie folgt ausgedrückt werden,

$$F = \frac{d(\Delta G)}{dx} = \frac{d(\bar{V}\Delta P)}{dx} = a^3 \frac{\gamma}{c\bar{D}} \frac{1}{w} \quad (10)$$

wobei $\bar{V}$ dem Atomvolumen a^3 entspricht.

Die Geschwindigkeit v der Korngrenzenwanderung, die sich durch das Produkt aus Korngrenzenbeweglichkeit M und der wirkenden Kraft F darstellen läßt, ist direkt proportional zur Kornwachstumsrate:

$$v = F M = K'' \frac{d\bar{D}}{dt} \quad (11)$$

Aus 10 und 11 ergibt sich somit die Beziehung:

$$v = \frac{a^3 \gamma}{c\bar{D}w} \frac{D_a^*}{kT} = K'' \frac{d\bar{D}}{dt} \quad (12)$$

D_a^* = Diffusionskoeffizient der Atome an der Korngrenze,
 T = absolute Temperatur, k = Boltzmannkonstante,
 w = Korngrenzendicke

Durch Integration resultiert das sogenannte parabolische Wachstumsgesetz

$$\bar{D}^2 - \bar{D}_0^2 = \frac{K'' a^3 \gamma D_a^*}{w k T c} t = K_a t \quad (13)$$

$\bar{D}_0$ = mittlerer Korndurchmesser bei $t = 0$

Bei diesem Gesetz muß beachtet werden, daß die hier wirksame Kraft allein auf die Krümmung der Korngrenzen zurückgeführt wurde. Energiedifferenzen, die sich aus den kristallographischen Orientierungen ergeben können, bleiben unberücksichtigt. Zusätzlich wird die Korngrenzendicke als konstant betrachtet, da auf Grund des Fehlens von Verunreinigungen und Fremdphasen die Struktur der Korngrenze unabhängig von der Korngröße ist.

Wird das parabolische Wachstumsgesetz zur Beschreibung eines ionischen Systems herangezogen, so muß beachtet werden, daß sich a^3 und $D_a^\bullet$ auf die langsamer wandernde Ionenart beziehen.

Bisher wurde nur der einfachste Fall des reinen, einphasigen Systems betrachtet. Wesentlich komplizierter werden die Verhältnisse, sobald zusätzlich Verunreinigungen oder Fremdphasen vorliegen. Im Folgenden sollen die in solchen Systemen denkbaren Prozesse, die sich in der Realität alle überlagern können, getrennt betrachtet werden. Die Wachstumsgesetze für die einzelnen Fälle lassen sich grundsätzlich auf die allgemeine Form

$$\bar{D}^n - \bar{D}_0^n = K t \quad (14)$$

zurückführen. Jedem Mechanismus entspricht ein charakteristischer Wert für n . Eine ausführliche Herleitung der kinetischen Beziehungen für diese Sintermechanismen, die hier nur kurz beschrieben werden sollen, findet sich bei Brook (9).

Liegen in einem System Sekundärphasen vor, die sich auf Grund ihrer Größe oder Ladung nicht in den Körnern lösen können, so wird das Kornwachstum behindert. Die Korngrenze muß diese Sekundärphase, während sie wandert

vor sich herschieben oder einschließen. Beides ist energetisch ungünstig und vermindert die Triebkraft für den Prozeß. Das Wachstumsgesetz, durch den sich dieser Vorgang beschreiben läßt, hat die Form:

$$\bar{D}^3 - \bar{D}_0^3 = K_b t \quad (15)$$

Auch die Anwesenheit einer kontinuierlichen zweiten Phase, z.B. einer Schmelze beeinflusst die Kornwachstumsrate. Unter der Voraussetzung einer guten Benetzung hängt der Stofftransport von einer Korngrenze zur anderen von der Diffusion durch die flüssige Phase ab. Dieser Fall wird ebenfalls durch die kinetische Beziehung

$$\bar{D}^3 - \bar{D}_0^3 = K_c t \quad (16)$$

beschrieben.

Liegt keine kontinuierliche Verteilung der zweiten Phase vor, erfolgt das Kornwachstum solange, bis die Korngrenzen auf die Fremphase treffen und diese eingeschlossen haben. Ein weiteres Kornwachstum kann nur noch stattfinden, wenn die Fremphase koalesziert. Dies kann unter der Voraussetzung einer gewissen Löslichkeit der Fremdphase in der Hauptphase z.B. nach dem Mechanismus der Ostwaldreifung erfolgen. Durch eine Gitterdiffusion der Fremphase in der Hauptphase können die großen Einschlüsse auf Kosten der kleinen, energetisch ungünstigeren wachsen. Auch hier gilt:

$$\bar{D}^3 - \bar{D}_0^3 = K_d t \quad (17)$$

Besteht keine Löslichkeit der zweiten Phase in der ersten, so kann die Koaleszenz der Fremphase nur noch durch eine Diffusion entlang der Korngrenzen erfolgen. Damit hängt letztlich die Kornwachstumsgeschwindigkeit von der Beweglichkeit der zweiten Phase an den Korngrenzen ab. Für diesen Fall gilt das Zeitgesetz:

$$\bar{D}^4 - \bar{D}_0^4 = K_e t \quad (18)$$

Unter der Voraussetzung, daß $\bar{D}_0$, die Ausgangskorngröße zur Zeit $t = 0$ sehr viel kleiner als die Korngröße nach der Temperaturbehandlung ist, lassen sich die Zeitgesetze der allgemeinen Form

$$\bar{D}^n - \bar{D}_0^n = K t \quad \text{mit } K = K_{a-e} \quad (14)$$

noch weiter vereinfachen. Mit $D_0 \ll D$:

$$\bar{D}^n = K t = K_{a-e} t \quad (19)$$

In einer doppel-logarithmischen Darstellung ergeben sich Geraden, aus deren Steigungen direkt der Wert für n erhalten wird und damit Rückschlüsse auf die Art des Kornwachstumsmechanismus gezogen werden können. In Tabelle 3 ist zusammenfassend eine Korrelation zwischen dem Exponenten n und den jeweiligen Sintermechanismen angegeben.

Die Ermittlung der Kornwachstumsexponenten n allein verhilft jedoch noch nicht zu einem klaren Bild über das Kornwachstumsverhalten. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich wird sind z.B. für $n = 3$ mehrere verschiedene Prozesse denkbar. Eine weitere Aussage über die wirksamen Mechanismen sollte sich aus der Berechnung der Aktivierungsenergie für das Kornwachstum durch die Temperaturabhängig-

keit der Geschwindigkeitskonstanten (Arrheniusgleichung) gewinnen lassen. Leider läßt sich diese nur in den seltensten Fällen der Wanderung einer bestimmten Atom- oder Ionensorte zuordnen. Die Schwierigkeiten, die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte für das Kornwachstum eindeutig zu definieren, werden noch dadurch vergrößert, daß bei den vorausgegangenen Betrachtungen ein Zusammenwirken der aufgeschlüsselten Mechanismen, das Auftreten von chemischen Reaktionen, die Homogenisierung von Konzentrationsgefällen usw. unberücksichtigt blieben.

Kornwachstumsmechanismus	Exponent n in $\bar{D}^n - \bar{D}_0^n = K t$	
Reines einphasiges System	(a)	2
Im Gitter lösliche Sekundärphase	(a)	2
Im Gitter nicht lösliche Sekundärphase	(b)	3
Diffusion durch eine kontinuierliche zweite Phase	(c)	3
Koaleszenz der zweiten Phase durch Gitterdiffusion	(d)	3
Koaleszenz der zweiten Phase durch Korngrenzendiffusion	(e)	4

Tabelle 3: Kinetische Beziehungen für verschiedene Kornwachstumsmechanismen

4. Experimentelle Meßmethoden

4.1 Probenherstellung

Zur Herstellung der Proben für die einzelnen Untersuchungen wurden folgende Ausgangssubstanzen verwendet:

Formel	Hersteller	Bezeichnung	Reinheitsgrad
ZnO	Lohss	kolloidal extra	99.99 %
ZnO	Merck	Nr 8849	reinst
Bi ₂ O ₃	Merck	Nr 1862	reinst
Co ₃ O ₄	Merck	Nr 2543	reinst
Sb ₂ O ₃	Merck	Nr 1145	reinst
TiO ₂	Merck	Nr 8308	reinst
Mn ₃ O ₄	Sedema	---	99.99 %
Pr ₆ O ₁₁	Auer Remy	---	99.99 %

Die Probenherstellung erfolgte nach den klassischen keramischen Verfahrensschritten, die in Abbildung 5 schematisch an Hand eines Flußdiagrammes aufgeführt sind. Zunächst wurden die Oxide gemäß der gewünschten Rezeptur auf einer Analysenwaage abgewogen und in einer Kugelmühle mit Achatmahlkörpern und destilliertem Wasser vorgelegt. Die folgende 18-stündige Mahlung diente neben der Zerkleinerung grober Bestandteile im Wesentlichen einer ausreichenden Homogenisierung der einzelnen Komponenten. Anschließend wurde das Feststoff-Wassergemisch abgenutscht. Der bei 100°C getrocknete Filterkuchen wurde dann in einem Porzellanmörser zerkleinert und mit einer 10%-igen Polyvinylalkohollösung (PVA) zu einem Granulat verrieben (1 ml PVA-Lösung/10 g Pulver). Die Körnung dieses Granulats wurde durch Siebung kleiner 0.5 mm gehalten. Diese Granulatherstellung ist notwendig, um eine gute Verpreßbarkeit der Pulver (d.h. hohe und homogene Rohdichten) zu erzielen. An einer

vollhydraulischen Presse der Firma Bosch wurden schließlich mit einem Preßdruck von 350 kp/cm^2 Scheiben von 16 mm Durchmesser und 1 mm Dicke hergestellt. Vor der Sinterung der Scheiben wurde der Polyvinylalkohol bei 400°C über vier Stunden rückstandsfrei ausgebrannt. Die endgültige Sinterung der Scheiben erfolgte dann in widerstandsbeheizten Schnellbrandöfen mit regelbarer Gasatmosphäre in einem Temperaturbereich von $700\text{--}1400^\circ\text{C}$, wobei Al_2O_3 -Platten als Brennunterlage Verwendung fanden. Die jeweiligen Temperaturführungen wurden den einzelnen Untersuchungsvorhaben angepaßt und werden mit diesen zusammen beschrieben.

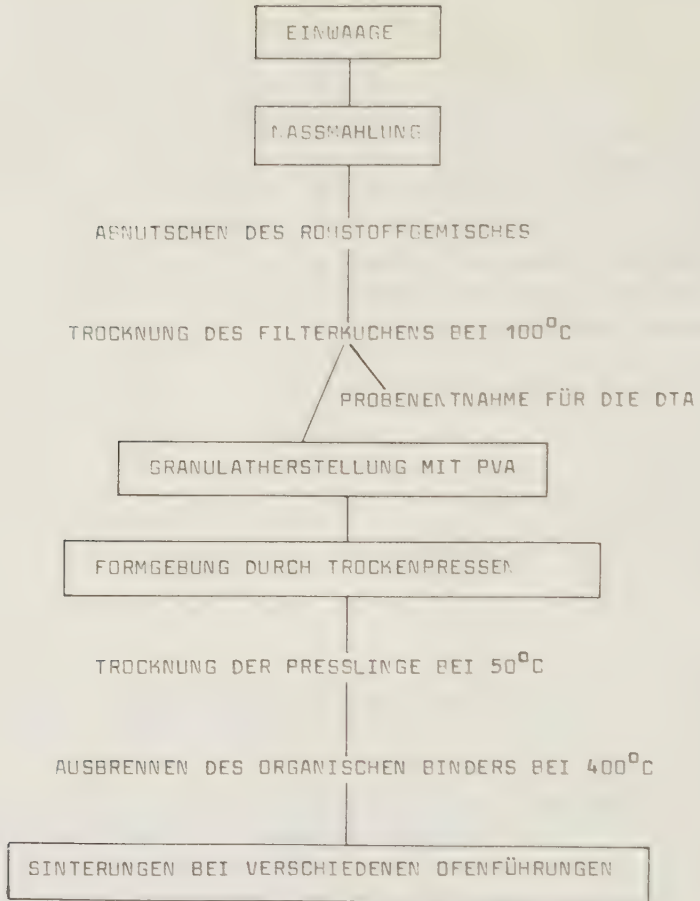


Abbildung 5: Flußdiagramm mit den einzelnen Verfahrensschritten bei der Probenherstellung

4.2 Differential-Thermo-Analyse (DTA)

Die Differentialthermoanalyse (DTA) gehört zu den klassischen, phasenanalytischen Meßverfahren und eignet sich sehr gut zur Untersuchung keramischer Systeme. Mit Hilfe von DTA-Messungen können Phasenübergänge nachgewiesen werden, bei denen am Umwandlungspunkt eine sprunghafte Änderung der Enthalpie erfolgt, wie z.B. das Schmelzen eines Kristalls, Verdampfen einer Flüssigkeit, Kristallisationsvorgänge u.s.w..

Das sehr einfache Meßverfahren der DTA besteht in der simultanen Aufheizung der Probensubstanz und eines inerten Standards (meist Al_2O_3). Dabei wird die verbrauchte oder freiwerdende Wärme der Probe in Bezug auf diesen inerten Standard aufgezeichnet, indem die Temperaturdifferenz zwischen beiden Substanzen gemessen wird.

Die verwendete Apparatur wurde bei der Firma Siemens für die speziellen Probleme der Phasenanalyse von Keramikpulvern aufgebaut. Da beim Sintern nur relativ schwache thermische Prozesse auftreten, wurde bei der DTA auf eine möglichst hohe Empfindlichkeit geachtet. Die genaue Meßanordnung ist in Abbildung 6 dargestellt. Die DTA-Signale ΔT und T werden über einen A/D-Wandler von einem Tischcomputer (HP 85) abgefragt und abgespeichert. Die Auswertung wird mittels eines speziell dafür entwickelten Programms interaktiv am Bildschirm eines leistungsfähigen Rechners durchgeführt.

Eine Übersicht über die untersuchten Proben gibt Tabelle 4. Die Proben wurden bei dem beschriebenen Herstellungsgang nach der Trocknung der Filterkuchen entnommen, um Prozesse, die durch das Ausbrennen des Binders zustande kommen, zu vermeiden. Sie wurden in der DTA unter gleichbleibenden Bedingungen in wechselnder Atmosphäre untersucht. Die Verunreinigung der Apparatur durch abdampfende Stoffe wurde durch die Verwendung von Pt-Tiegeln mit Pt-Deckeln für Probe und Referenz so gering wie möglich gehalten. Als Referenzmaterial diente, wie allgemein üblich, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Die Probeneinwaage betrug $200 \text{ mg} \pm 20 \text{ mg}$ und die Heiz- bzw. Kühlrate 10 K/Min. Das Temperaturprogramm wurde wie folgt gewählt:

- | | |
|---------------|--|
| 1. Aufheizung | $400^{\circ}\text{C} - 1450^{\circ}\text{C}$ |
| 1. Abkühlung | $1450^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ |
| 2. Aufheizung | $400^{\circ}\text{C} - 1450^{\circ}\text{C}$ |
| 2. Abkühlung | $1450^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ |

Damit sollte eine Aussage über die Reversibilität der auftretenden Prozesse ermöglicht werden. Die DTA-Messungen erfolgten in Sauerstoff, Stickstoff und Luft (O_2/N_2 -Gemisch), wobei der Gasdurchfluß durch die Apparatur $11/\text{h}$ betrug.

Hauptbestandteil	Dotierungselement
ZnO	1 At % Mangan
ZnO	1 At % Kobalt
ZnO	1 At % Praseodym
ZnO	10 At % Praseodym
Pr_6O_{11}	----
ZnO	1 At % Wismut

Tabelle 4: Übersicht über die in der DTA untersuchten Proben

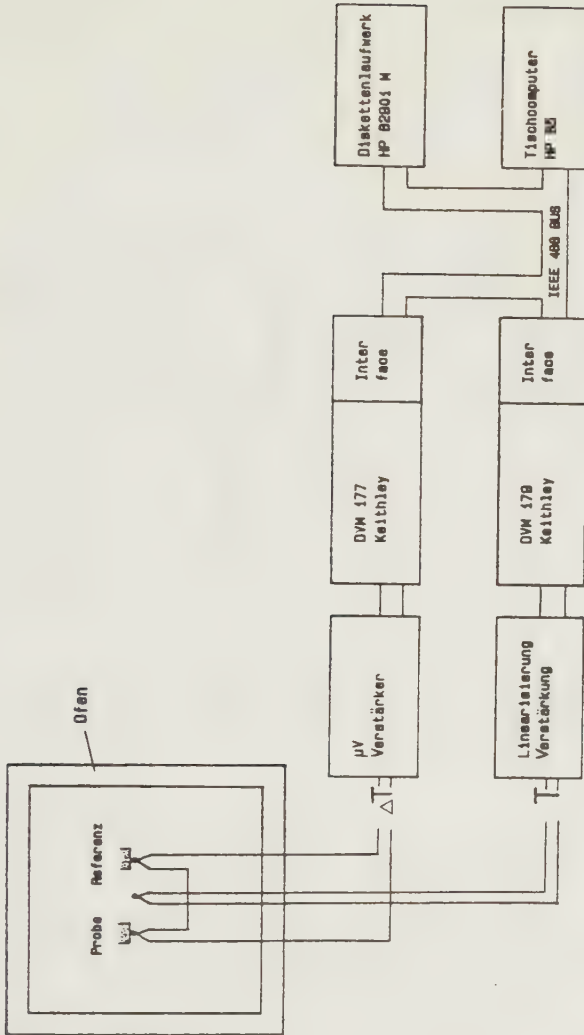
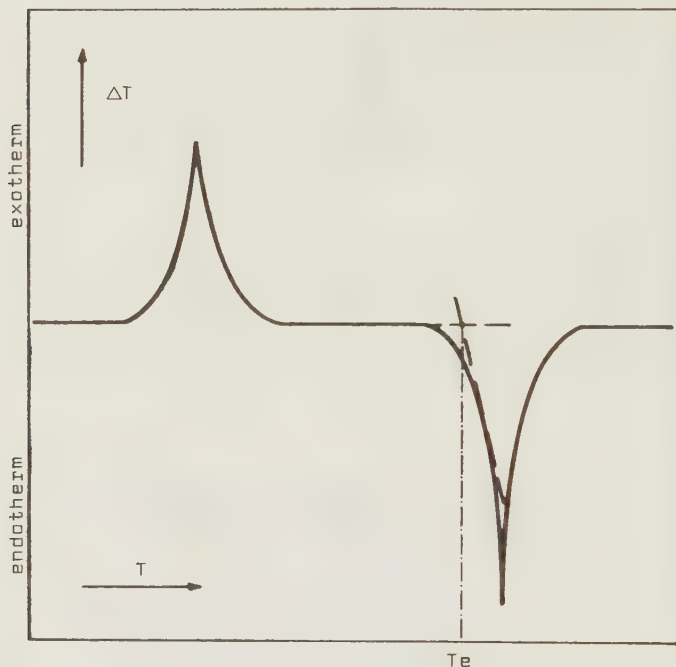


Abbildung 6: DTA-Meßanordnung

Die DTA-Kurven werden in Form eines ΔT über T-Diagramms ausgegeben. Das Auswerteverfahren soll an Hand der Schemazeichnung in Abbildung 7 beschrieben werden.



T_e = Einsatztemperatur der endothermen Reaktion

Abbildung 7: Schemazeichnung einer DTA-Kurve

Für die Ermittlung der Einsatztemperatur der einzelnen Prozesse wird der Abknickpunkt des ΔT -Signals von der Basislinie ($\Delta T = 0$) ausgewertet. Dieser wird durch den Schnittpunkt der Tangenten durch den Wendepunkt des Reaktionspeaks und die Basislinie definiert.

4.3 Röntgendiffraktometrie

Zur Erfassung der vorliegenden Phasen und zur Gitterkonstantenbestimmung wurde die Röntgendiffraktometrie eingesetzt. Dazu wurde ein Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Fokussierung und feststehendem ortsempfindlichem Detektor (PSD) verwendet (Cu-K α -Strahlung, 26 mA x 40 KV, erfaßter Winkelbereich 5° , Meßdauer 30 Min, Si₁₁₁-Monochromator).

In Tabelle 5 sind die untersuchten Proben zusammengestellt. Ihre Präparation erfolgte nach den bereits beschriebenen Verfahrensschritten (siehe S. 22). Zur Sinterung der Proben (Scheiben von 16 mm $\varnothing$) wurde ein einheitliches Brennprogramm gewählt (Aufheiz- und Kühlrate 6 K/Min, Sintertemperatur 1250°C, Haltezeit 4 Stunden, Atmosphäre Luft), das eine entsprechende Keramikgüte erwarten ließ. Die gesinterten Proben wurden anschließend in einem Achatmörser zerrieben und diese Pulversubstanz auf Objektträger aufgestrichen. Es kann somit angenommen werden, daß Textur-effekte bedeutungslos bleiben, da eine statistische Verteilung der kristallographischen Orientierung vorliegt.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten der untersuchten Substanzen wurden h00- bzw. 00l-Reflexe bei hohen Winkeln vermessen, digital über einen Tischrechner gespeichert und mit einem speziellen Rechenprogramm (Fit, H. Göbel, Siemens AG.) mit Lorentz- oder Gaußkurven gefittet. Dies gestattet eine sehr exakte Charakterisierung der Reflexe bezüglich Intensität und Winkellage.

Hauptbestandteil	Dotierungselement	Dotierungskonzentration
ZnO	Antimon	0.1 - 5 At %
ZnO	Kobalt	0.5 - 25 At %
ZnO	Mangan	0.5 - 15 At %
ZnO	Nickel	1 - 15 At %

Tabelle 5: Zusammensetzung der röntgenographisch untersuchten Proben

4.4 Untersuchungen des Schwindungsprozesses

Die Untersuchungen des Schwindungsprozesses wurden in einem regelbaren Kammerofen durchgeführt, der mit einer Heizrate von 6 K/Min bei den Experimenten zur Ermittlung der Zeitabhängigkeit der Schwindung betrieben wurde. Bei allen übrigen Versuchen betrug die Heizrate 2 K/Min. Nach dem Aufheizen der Proben auf die gewünschte Temperatur wurde der Schwindungsvorgang durch Abschrecken abgebrochen. Aus Tabelle 6 wird ersichtlich, welche Systeme in den einzelnen Experimenten untersucht wurden.

Systeme	Schwindungsvorgang in Abhängigkeit von:		
	den Pulver- eigenschaften	der Temperatur	der Zeit
ZnO Merck	x		
ZnO Lohss	x		
ZnO-Ri ₂ O ₃		x	x
ZnO-Co ₃ O ₄		x	
ZnO-Mn ₃ O ₄		x	x
ZnO-Pr ₆ O ₁₁		x	x

Tabelle 6: Übersicht über die einzelnen Schwindungs-
experimente

Die Gründichten der eingesetzten Proben betrugen 53-55 % der theoretischen Dichte. Nach der gewünschten Sinterdauer oder beim Erreichen der gewünschten Temperatur wurden jeweils drei Proben aus dem Ofen entnommen, auf Raumtemperatur abgekühlt und dann die lineare Schwindung an Hand der Abnahme des Probendurchmessers bestimmt.

Für jeden Meßpunkt wurde der Durchmesser der drei Proben an jeweils fünf verschiedenen Stellen mittels eines Mikrometers ausgemessen. Aus den Ergebnissen, die Streuungen von ± 0.01 mm aufwiesen, wurde die lineare Schwindung S wie folgt bestimmt:

$$S = (L - L_0)/L_0 \quad (20)$$

L_0 = Der Durchmesser der eingesetzten Proben (16mm),

L = Der Durchmesser nach erfolgter Schwindung.

4.5 Untersuchungen zum Kornwachstum

Die Zeitabhängigkeit des Kornwachstums wurde an Proben mit den Zusammensetzungen, wie in Tabelle 7 angegeben, in verschiedenen Atmosphären untersucht. Die Durchführung der Experimente erfolgte in einem regelbaren Rohrofen, der mit einer Heizrate von 6 K/Min betrieben wurde. Eine spezielle Schiebeeinrichtung erlaubte es, die Proben zwischen der heißen und einer kühleren Zone des Ofens hin- und herzubewegen, so daß das Kornwachstum nach der gewünschten Zeit sofort abgebrochen werden konnte. Die Gasatmosphäre im Ofen wurde mit Hilfe einer ZrO_2 -Sonde kontrolliert.

Für die Gefügeanalyse wurden die Proben angeschliffen und mit Syton, einem Gemisch kolloidaler Kieselsäuren in Wasser, poliert. Da die Kornstruktur bei polierten Proben nur schwer erkennbar ist, wurden die Schlitze mit verdünnter Perchlorsäure angeätzt und anschließend im Lichtmikroskop oder Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

Von den Gefügen wurden mit einer Polaroidsofortbildkamera Fotos angefertigt, an denen die Korngrößenbestimmung über die mittlere Schnittlänge $\bar{l}$ erfolgte. Diese mittlere Schnittlänge wird an Hand von Linien der Länge L, die in die Gefügebilder eingezeichnet werden, ermittelt. Mit der Anzahl N der geschnittenen Körner ergibt sich die mittlere Schnittlänge wie folgt:

$$\bar{l} = L/N \quad (21)$$

Für jeden Wert der mittleren Schnittlänge wurden 300-400 Teilchen erfaßt (siehe Abbildung 8). Die mittlere Korngröße $\bar{D}$ kann aus der mittleren Schnittlänge $\bar{l}$ unter Berücksichtigung eines speziellen Formfaktors ermittelt werden. Dieser stereologische Um-

rechnungsfaktor wurde an Hand eines Kugelmodells abgeleitet und beträgt 1.5 (10). Durch ihn werden die Fehler kompensiert, die entstehen, weil die Körner nicht immer in ihrem Durchmessermaximum angeschliffen werden können. Diese Betrachtungsweise ist für stark anisotrope Gitter fragwürdig, da hier die Körner nicht unbedingt durch Kugeln beschrieben werden können (siehe Abbildung 9). Die im Rahmen dieser Arbeit analysierten Gefüge zeigen jedoch immer regelmäßige Körner, wie in Abbildung 8, so daß dieses Auswerteverfahren zulässig erscheint.

System	$p_{O_2} = 1 \text{ bar}$	$p_{O_2} = 0.2 \text{ bar}$	$p_{O_2} = 10^{-4} \text{ bar}$
ZnO	x	x	x
ZnO-Bi ₂ O ₃		x	
ZnO-Co ₃ O ₄	x	x	x
ZnO-Mn ₃ O ₄	x	x	x
ZnO-TiO ₂	x	x	x
ZnO-Pr ₆ O ₁₁	x	x	x

Tabelle 7: Probenzusammensetzung für die Untersuchungen des Kornwachstums

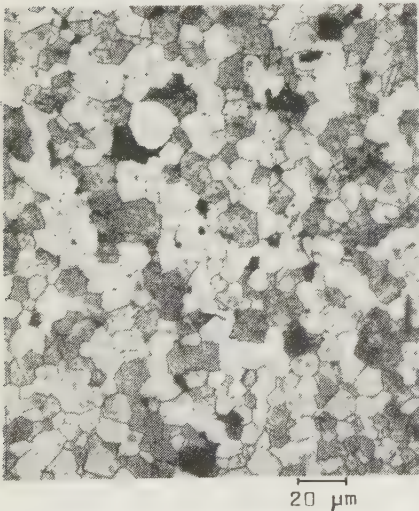


Abbildung 8: Homogenes Gefüge einer undotierten ZnO-Keramik



Abbildung 9: Anisotropes Gefüge einer dotierten ZnO-Keramik

4.6 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Metalloxiden sind spezielle Meßmethoden notwendig, da an den Metall-Metalloxidkontakten Übergangswiderstände mit Diodencharakter auftreten. Um diesen Einfluß auf die Messungen der tatsächlichen Widerstände auszuschalten, hat sich eine Methode mit getrennten Elektroden für angelegten Strom und hochohmig abgegriffenen Spannungsabfall bewährt. Mit dieser sogenannten Vierpunktmethode nach van der Pauw (11) wurde die Leitfähigkeit an ZnO-Proben bis zu einer Temperatur von 1300°C gemessen.

Da Kontakte an der Oberfläche der Proben für diese Temperaturen ungeeignet sind, wurden vier Drähte bei der Herstellung der Proben als Kontakte miteingepreßt und anschließend mitgesintert. Hierfür wurde ein spezielles Preßwerkzeug mit eingefrästen Rillen für die Heranführung der Drähte verwendet. Da in dieser Arbeit bei hohen Temperaturen und bei oxidierender Atmosphäre gearbeitet wurde, konnte nur Platin für die gesamte Kontaktierung benutzt werden.

Die Messungen wurden in einem regelbaren Rohrofen durchgeführt. Die Platindrahtpaare für Stromzuführung und die Spannungsmessung wurden in zwei zweikanaligen Keramikröhrchen durch einen eigens dafür angefertigten Saffilstopfen geführt, der mit einer zusätzlichen Bohrung für die Gaszufuhr versehen war. An diese Drähte wurde die Probe direkt ohne weitere Halterung angeschlossen. Nach außen wurden die Drähte schließlich noch durch einen gutsitzenden Gummistopfen geführt, der als Ofenverschluß diente. Den konstanten Strom lieferte ein regelbares Netzgerät. Die an den Proben gemessene Spannung wurde mit einem x-t-Schreiber kontinuierlich aufgezeichnet. Zur Eichung der Spannungsskala diente ein Digitalvoltmeter, das an den Ofenausgang angekoppelt war. Die Messungen erfolgten in einem p_{O_2} -Bereich von $1 - 10^{-4}$ bar. Die Zusammensetzung der Atmosphäre wurde mit einer ZrO_2 -

Sonde ständig kontrolliert. Die genaue Meßanordnung ist in Abbildung 10 dargestellt.

Für die Messungen wurden Proben mit den folgenden Zusammensetzungen hergestellt:

Hauptbestandteil	Dotierungselement
------------------	-------------------

ZnO	-----
ZnO	1 At % Mangan
ZnO	1 At % Kobalt
ZnO	1 At % Praseodym

Nach Ausbrennen des organischen Binders wurden die Proben mit dem gleichen Temperaturprogramm im Luftstrom gesintert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug dabei 6 K/Min und die Haltezeit zwei Stunden bei 1350°C. Die Dichte der gesinterten Proben lag bei 95-98 % der theoretischen Dichte.

Für die Messung der Leitfähigkeit wurde zunächst der gewünschte Sauerstoffpartialdruck durch Überleiten eines O₂-N₂-Gemisches (Strömungsgeschwindigkeit 60 l/h) eingestellt. Während die an den Stromkonstanter angeschlossene Probe im Ofen mit einer Heizrate von 2 K/Min auf 1300°C erhitzt wurde, zeichnete ein x-t-Schreiber die Spannungsänderung kontinuierlich auf. Die Messung wurde in gleicher Weise beim langsamen Abkühlen (2 K/Min Abkühlrate) der Probe fortgesetzt.

Die spezifische Leitfähigkeit σ ergibt sich aus dem Widerstand der Proben nach folgender Beziehung:

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{d}{F} \quad (22)$$

Dabei ist d/F eine durch die Geometrie der Probe bestimmte Konstante, die durch Messung der Dicke d und der Fläche F zwischen den Kontakten ermittelt wird. Zur Bestimmung von σ genügt damit die Berechnung des jeweiligen Widerstands R ($U = R \times I$). Von den kontinuierlich aufgenommenen Spannungskurven wurden für die Auswertung nach Gleichung 22 Meßpunkte im Abstand von 50 K herangezogen. Die verwendete Meßmethode mit eingepreßten Platindrähten als Kontakte setzt natürlich voraus, daß in der Umgebung der Platindrähte keine chemische Reaktionen stattfinden und kein Platin in die Keramik diffundiert. Eine zusätzliche Schwierigkeit würde in den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Keramik und der Platindrähte liegen und könnte daher zu einer Verschlechterung des Kontaktes während der Abkühlung führen.

Daß diese Fehlerquellen vernachlässigbar sind, zeigte eine Vergleichsmessung, die an einer eigenen Probe im Institut für Werkstoffwissenschaften Erlangen durchgeführt wurde. Die dort aufgebaute Apparatur hatte sich bei Leitfähigkeitsmessungen an BaTiO_3 bewährt. Bei dieser Anordnung erfolgt die Kontaktierung der Proben mit Hilfe einer speziellen Halterung. Es handelt sich hierbei um eine Al_2O_3 -Platte mit konischer Bohrung. In diese Bohrung wird die Probe in Form einer Tablette mit etwa dem gleichen Durchmesser gelegt. Vier im Konus symmetrisch angeordnete Nuten dienen zur Führung der Kontaktdrähte aus Platin. Auch hier wird also nach der Vierpunktmethode gearbeitet. Die Probenhalterung ist an drei Kapillarrohren aus Al_2O_3 befestigt, die ein Thermoelement und die vier Kontaktdrähte führen. Der Meßkontakt kann durch das Metallisieren der Berührungspunkte mit Platinpaste noch verbessert werden. Ein Vergleich der Ergebnisse beider Meßmethoden ist in Abbildung 11 am Beispiel einer mit 1 At % Praseodym dotierten ZnO -Probe dargestellt.

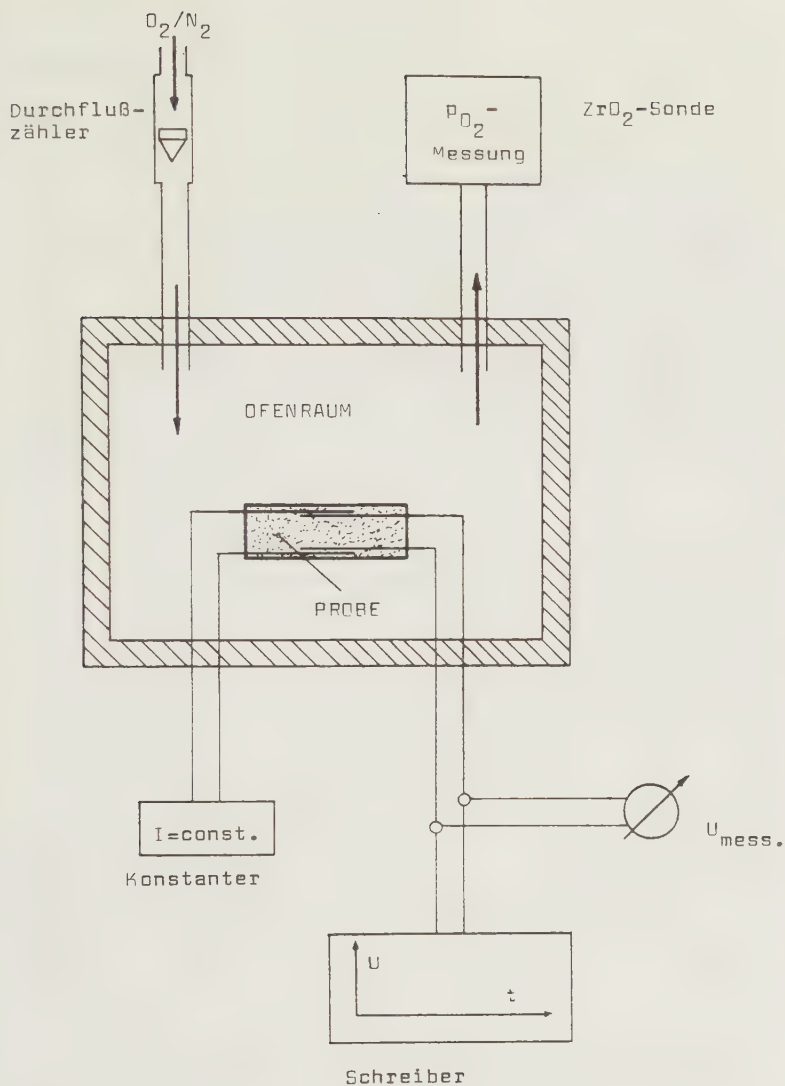


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Meßanordnung für die Leitfähigkeitsuntersuchungen

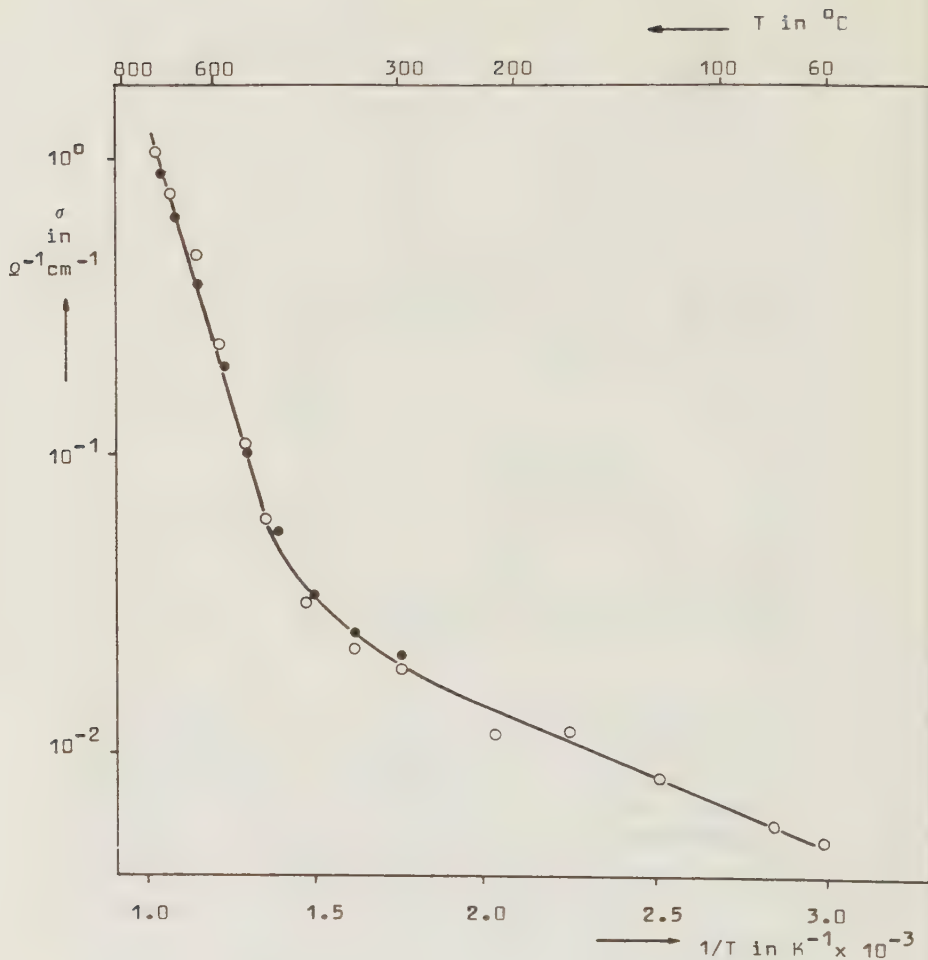


Abbildung 11: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer mit Praseodym dotierten ZnO-Probe.
 • = Eigene Messung, ○ = Messung am Institut für Werkstoffwissenschaften Erlangen.

5. Phasenanalyse

5.1 DTA-Untersuchungen

DTA-Untersuchungen sollten einen ersten Eindruck über die Prozesse vermitteln, die bei der Temperaturbehandlung im Zusammenhang mit der Herstellung von Varistorkeramik auftreten. Um möglichst praxisnahe zu arbeiten, wurden Proben untersucht, die jeweils ein Atomprozent einer der wichtigsten Dotierungskomponenten aus den technischen Varistorrezepturen enthielten. Insbesondere sollte hierbei geklärt werden, in welchen Stoffsystemen Schmelzphasen auftreten, da diese einen entscheidenden Einfluß auf den Sinterprozeß ausüben.

Für eine erste Übersicht sind Ergebnisse solcher Untersuchungen in Abbildung 12 dargestellt. Die Einsatztemperaturen sind an die jeweiligen Kurven angefügt. Bei ihrer Beurteilung ist zu berücksichtigen, daß mit einer sehr hohen Empfindlichkeit gearbeitet wurde. Dementsprechend zeigen die Kurven neben den scharfen Reaktionspeaks eine kontinuierliche Drift der Basislinie. Unterhalb von 600°C ist diese Drift auf eine leicht ungleichmäßige Aufheizung des Ofeninnenraumes zurückzuführen. Oberhalb von 600°C wirkt sich die Verdichtung des Pulveraggregates durch den Sinterbeginn aus; Durch die Sinterung ändert sich die Wärmeleitfähigkeit. Die Drift wird daher umso höher sein, je weniger weit der Sinterprozeß fortgeschritten ist. In vorgesinterten Präparaten wird die Drift gering bleiben. Ein Beispiel dafür zeigt die Kurve 3 in Abbildung 12. Sie stellt im Gegensatz zu den anderen Kurven Ergebnisse an einer vorgesinterten Probe (= 2. Aufheizung) dar.

In den DTA-Kurven entsprechen scharfe Peaks nach oben exothermen Prozessen und solche nach unten endothermen Vorgängen. Um reversible und irreversible Prozesse zu

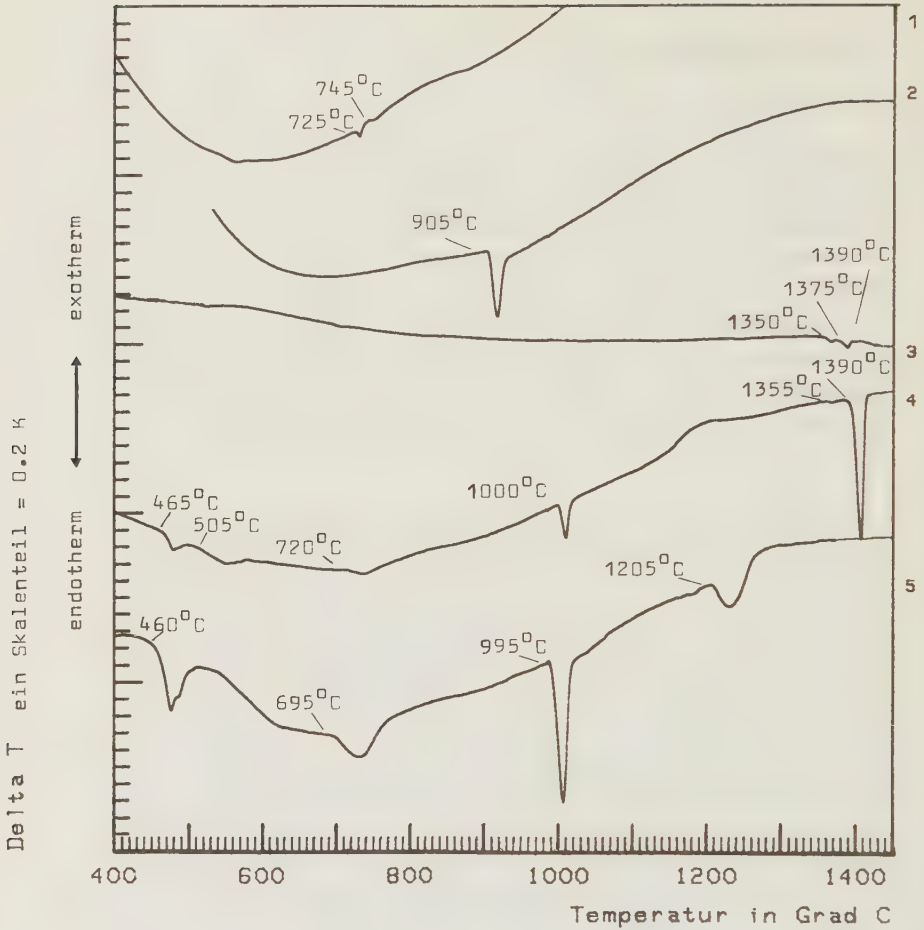


Abbildung 12: DTA-Kurven dotierter ZnO-Präparate

Probe	Atmosphäre	Heizrate
1 ZnO-1At% Bi ₂ O ₃	11/h N ₂ /O ₂	10 K/Min 1. Aufheizung
2 ZnO-1At% Co ₃ O ₄	11/h N ₂ /O ₂	10 K/Min 1. Aufheizung
3 ZnO- 1At% Pr ₆ O ₁₁	11/h N ₂ /O ₂	10 K/Min 2. Aufheizung
4 ZnO-10At% Pr ₆ O ₁₁	11/h N ₂ /O ₂	10 K/Min 1. Aufheizung
5 Pr ₆ O ₁₁	11/h N ₂ /O ₂	10 K/Min 1. Aufheizung

differenzieren, sind Aufheiz- und Abkühlexperimente nötig. Dabei ist von vornherein zu erwarten, daß Prozesse mit einer hohen Aktivierungsenergie für die Keimbildung der Phasenumwandlungen im Heiz- und Kühlzyklus gegeneinander verschoben sind.

Die Ergebnisse werden im folgenden an Hand der einzelnen Stoffsysteme detailliert besprochen.

Reine ZnO-Proben

Reines ZnO zeigt bis zum Schmelzpunkt von 1975°C keine Phasenumwandlungen. Die DTA-Untersuchungen von reinem ZnO zeigen im Temperaturbereich von $500-1450^{\circ}\text{C}$ keine typischen endothermen oder exothermen Effekte. Lediglich das Driftverhalten ändert sich entsprechend der Verdichtung durch die Sinterung. Ein solches Verhalten ist zu erwarten, weil einerseits von einem sehr feinteiligen ZnO ausgegangen wird, andererseits bis zum Schmelzpunkt von 1975°C keine chemische Reaktion oder Phasenumwandlung stattfindet. Der temperaturabhängige Sauerstoffverlust und die zunehmende Konzentration von Zink-Zwischengitteratomen gehen in die Drift ein.

Das Fehlen typischer endothermer oder exothermer Peaks bei reinem ZnO erlaubt es, Reaktionen sicher zu erkennen, die durch die Dotierungskomponenten bedingt werden.

Mangan als Dotierungskomponente (1 At % Mangan zugegeben als Mn_3O_4)

Wie beim reinen ZnO treten bei dem mit Mn_3O_4 dotierten Präparaten bei der Differentialthermoanalyse keine charakteristischen Peaks auf. Dies wird verständlich, wenn man das in der Literatur (12) veröffentlichte Phasendiagramm betrachtet (Abbildung 13). Mangan löst sich mit steigender Temperatur zunehmend im ZnO -Gitter. Bei 1300°C liegt die Löslichkeitsgrenze bei ca. sieben Gewichtsprozent ($\approx$ ca 5 At %). 1 At % Mangan ist bereits bei etwa 900°C quantitativ gelöst. Die Ausscheidung des kubischen Mn_3O_4 beim Abkühlen verläuft offensichtlich so verzögert, daß sie in der DTA unerkannt bleibt.

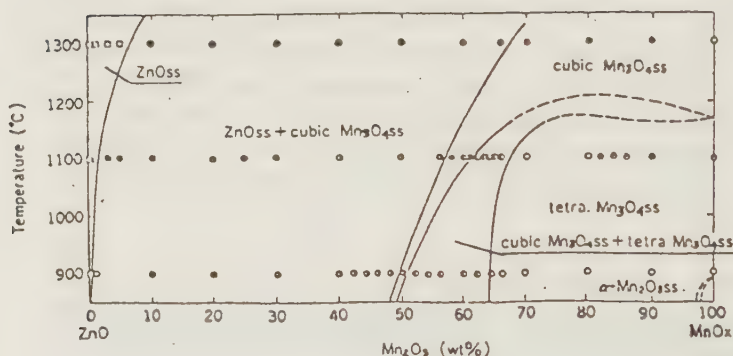


Abbildung 13: Phasendiagramm ZnO - MnO_x

Kobalt als Dotierungskomponente (1 At % Kobalt zugegeben als Co_3O_4)

Die Differentialthermoanalyse des mit Co_3O_4 dotierten ZnO ergibt beim Aufheizen in Luft einen exothermen Peak bei ca 905°C (Kurve 1 Abbildung 14). Die zugrundeliegende Reaktion ist irreversibel, wie eine 2. Aufheizung (Kurve 2 Abbildung 14) beweist. Arbeitet man in reinem Sauerstoff anstatt in Luft, so wird die exotherme Reaktion zu höheren Temperaturen (ca 945°C) verschoben (Kurve 3 Abbildung 14), aber auch hier bleibt sie irreversibel, wie die 2. Aufheizkurve in reinem Sauerstoff (Kurve 4 Abbildung 14) zeigt.

Die Sauerstoffabhängigkeit weist darauf hin, daß es sich hier um die Zersetzung des Kobalt-II-Kobalt-III-Spinells zu Kobalt-II-Oxid nach Gleichung 22 handelt.



Diese Annahme wird durch Literaturdaten (13) belegt. Das zweiwertige Kobalt löst sich in dem ZnO-Gitter, so daß auch in reiner Sauerstoffatmosphäre beim Abkühlen keine Rückreaktion stattfinden kann. Das Phasendiagramm ZnO-CoO (Abbildung 15) bestätigt diese Deutung (14). Kobalt ist bei höheren Temperaturen in erheblicher Menge im ZnO-Gitter löslich.

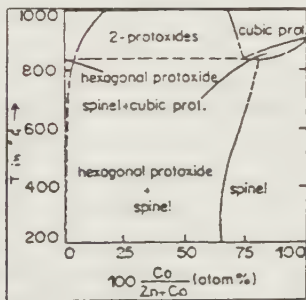


Abbildung 15: Phasendiagramm ZnO-CoO

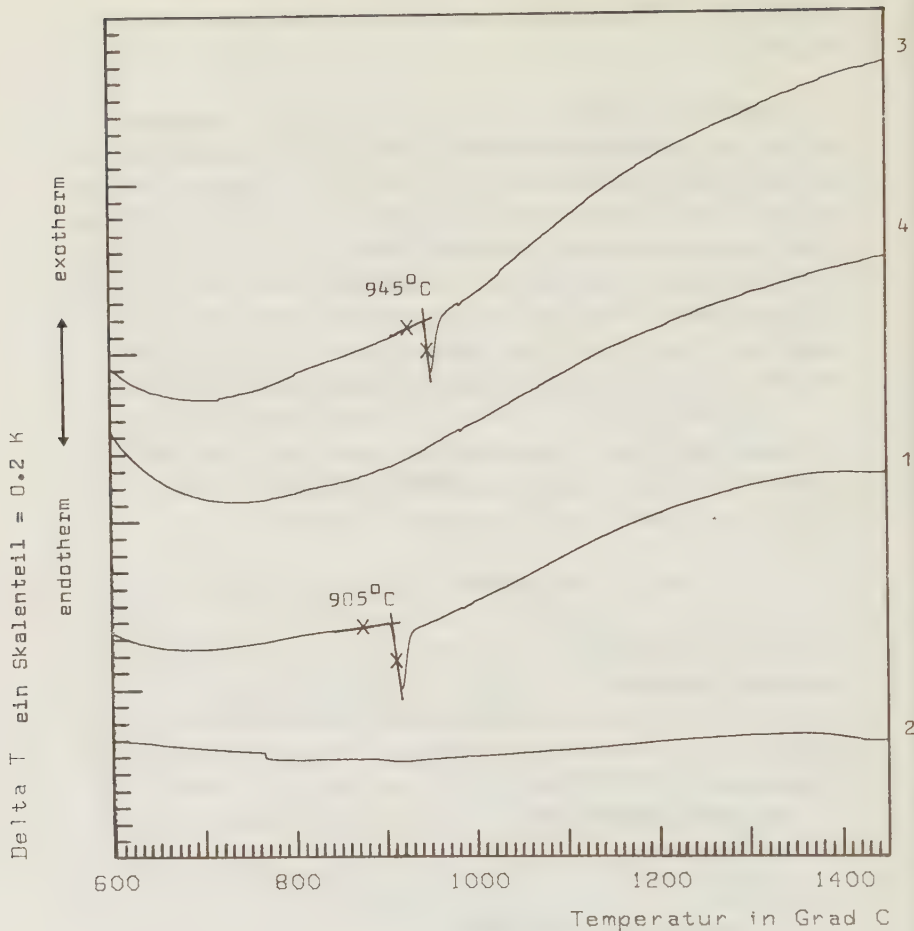
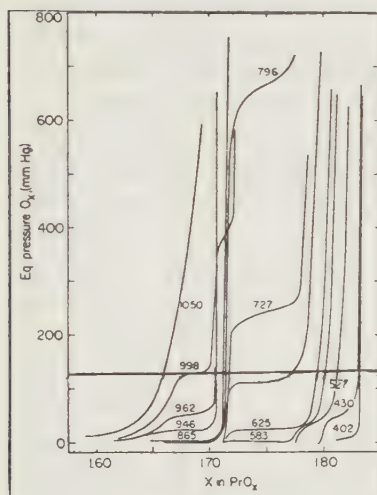


Abbildung 14: DTA-Kurven Kobalt-dotierter ZnO-Präparate

Probe	Atmosphäre	Heizrate
1 ZnO-Co ₃ O ₄	11/h N ₂ /O ₂	10 K/Min 1. Aufheizung
2 ZnO-Co ₃ O ₄	11/h N ₂ /O ₂	10 K/Min 2. Aufheizung
3 ZnO-Co ₃ O ₄	11/h O ₂	10 K/Min 1. Aufheizung
4 ZnO-Co ₃ O ₄	11/h O ₂	10 K/Min 2. Aufheizung

Praseodym als Dotierungskomponente (zugegeben als Pr_6O_{11})

Weit komplizierter sind die Verhältnisse bei Stoffgemischen aus ZnO und Pr_6O_{11} . Für dieses System ist in der Literatur noch kein Phasendiagramm bekannt. Dies wird verständlich, wenn man das komplizierte Phasendiagramm PrO_x in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck (15) näher betrachtet. Ein Ausschnitt dieses Diagramms ist in Abbildung 16 dargestellt.



Isobare für $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ bar}$

Abbildung 16: Isothermen ($^{\circ}\text{C}$) im System $\text{Pr}-\text{O}_2$

Bei 402°C und niedrigem Sauerstoffpartialdruck entspricht die Zusammensetzung PrO_x einem x -Wert von ungefähr 1.81. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks führt zu einer Oxidation, bis schließlich eine konstante Zusammensetzung mit $\text{PrO}_x = \text{PrO}_{1.83}$ erreicht wird. Hier liegt offensichtlich die stabile Phase Pr_6O_{11} vor. Bei 430°C ist unter niedrigem Sauerstoffpartialdruck die Existenz einer Verbindung $\text{PrO}_x = \text{PrO}_{1.80}$ (Pr_5O_9) angedeutet. Bei etwas höherem p_{O_2} stellt sich wieder die stabile Verbindung

Pr_6O_{11} ein. Geht man in der Temperatur deutlich höher, so entstehen auch bei höherem Sauerstoffpartialdruck sauerstoffärmere Verbindungen. Eine ausführliche Diskussion dieses Systems findet sich bei Eyring (15).

Für das Verständnis der Untersuchungen an Luft wurde in die Abbildung 16 die Isobare für $p_{\text{O}_2} = 0.2$ bar eingezeichnet. Die dieser Isobaren entsprechenden Punkte wurden in das Phasendiagramm Pr_2O_3 - PrO_2 ($-\blacktriangle-\blacktriangle-\blacktriangle-$) übertragen (Abbildung 17). Wird Gleichgewichtseinstellung vorausgesetzt, so sollte man sich beim Aufheizen von Pr_6O_{11} entlang dieser eingezeichneten Kurve bewegen. Dies bedeutet, daß beim Aufheizen eine Reihe von Phasenumwandlungen verbunden mit einer Sauerstoffabgabe durchlaufen werden müssen. Durch Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks werden sich diese Umwandlungen in unterschiedlichem Ausmaße zu höheren Temperaturen hin verschoben.

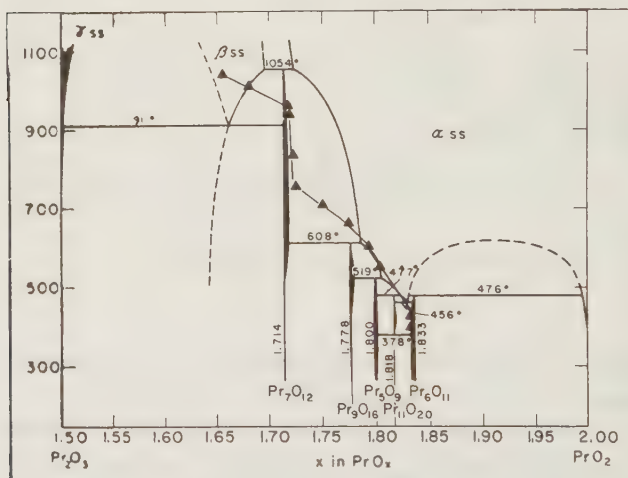
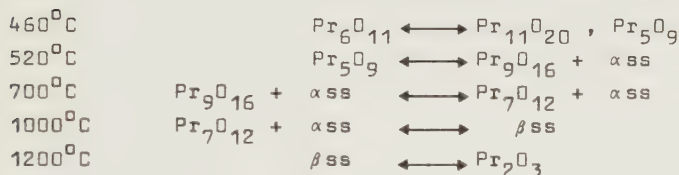


Abbildung 17: Phasendiagramm Pr_2O_3 - PrO_2 . Die eingezeichnete Isobare ($-\blacktriangle-\blacktriangle-\blacktriangle-$) für $p_{\text{O}_2} = 0.2$ bar wurde aus Abbildung 16 übertragen.

Eigene Untersuchungen im System Pr_6O_{11}

Da das Phasendiagramm Pr_2O_3 - PrO_2 in Abbildung 17 nicht hinreichend genau festgelegt ist, wurde in der DTA zunächst reines Pr_6O_{11} untersucht. Die Ergebnisse dieser Messung dienen als Grundlage für die Diskussion der Prozesse, die bei den mit Praseodym dotierten ZnO -Proben auftreten. Abbildung 18 zeigt die DTA-Kurve von reinem Pr_6O_{11} in Luft ($p_{\text{O}_2} = 0.2$ bar). Es können deutlich fünf endotherme Prozesse beobachtet werden, die mit Hilfe der Phasendiagramme in den Abbildungen 16 und 17 auf die folgenden Umwandlungen des Praseodymoxids zurückzuführen sind:



Die Interpretation des ersten Prozesses bei ca 460°C ist nicht eindeutig, da in diesem Bereich viele Umwandlungen im Phasendiagramm auftreten und die eingezeichnete Isobare ungenau ist. Kommt man in diesem Teil des Phasendiagramms von höheren Temperaturen zu niedrigeren, so liegt zunächst ein Homogenitätsbereich mit einer großen Toleranzbreite in der Zusammensetzung vor. Offensichtlich ist hier die thermische Energie der Defekte wesentlich größer als die Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten Defekten. Es liegt eine kubische Grundstruktur mit statistischer Verteilung der Fehler vor. Ihre Konzentration ist in weiten Grenzen variabel. Bei Temperaturerniedrigung kommt man schließlich in einen Bereich, in welchem die Wechselwirkung (W_{DD}) zwischen den Defekten die gleiche Größenordnung wie die thermische Energie der Defekte erreicht, d.h. $W_{\text{DD}} = 2 \text{ kT}$ wird. Nun müssen sich die Defekte ordnen. Je nach Art ihrer Wechselwirkung wird eine Entmischung in zwei stärker geordnete Phasen auftreten.

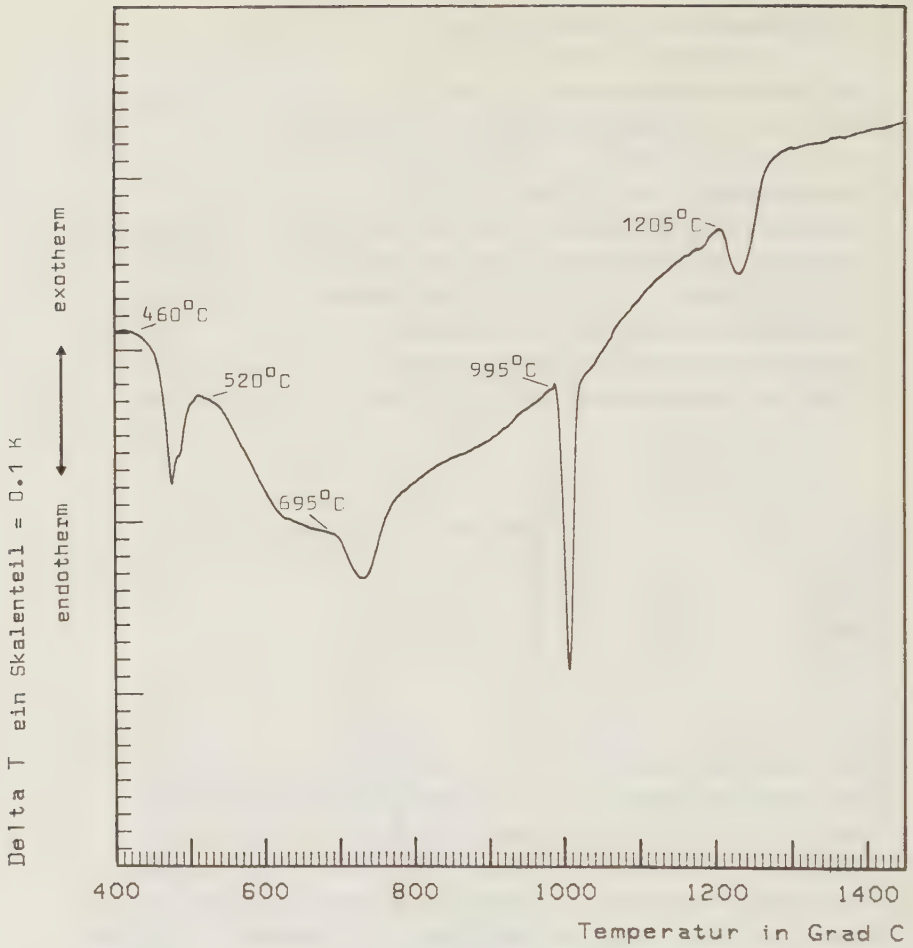


Abbildung 18: DTA-Kurve einer Pr_6O_{11} -Probe

Probe	Atmosphäre	Heizrate
1 Pr_6O_{11}	11/h N_2/O_2	10 K/Min 1. Aufheizung

Im vorliegenden Fall wird die Aufheizkurve der DTA betrachtet. Ausgehend von reinem Pr_6O_{11} mit geordneter Defektverteilung wird bei ca 400°C eine kritische Temperatur erreicht. Es muß die sauerstoffärmere Phase $\text{Pr}_{11}\text{O}_{20}$ entstehen. Ob daneben die Phase mit statistischer Defektverteilung oder eine sauerstoffreichere Phase entsteht, ist aus dem Phasendiagramm nicht zu erkennen. Das System könnte in Folge einer Sauerstoffabgabe an der Luft auch in reines $\text{Pr}_{11}\text{O}_{20}$ übergehen.

Der bei 460°C auftretende Peak hat zu höheren Temperaturen hin eine deutliche Schulter, was für das Auftreten einer zweiten Phase spricht. Es handelt sich hierbei vermutlich um Pr_5O_9 . Weitere Temperaturerhöhung führt zu einer verschmierten, endothermen Reaktion. Nach dem Phasendiagramm entsteht hierbei Pr_9O_{16} und die raumzentrierte, kubische α -ss Phase, die über den ganzen Konzentrationsbereich von $\text{PrO}_{1.60}$ - $\text{PrO}_{1.70}$ stabil ist. Der nächste deutlich erkennbare Prozeß erfolgt bei etwa 700°C . In diesem Temperaturbereich findet die Bildung von Pr_7O_{12} aus Pr_9O_{16} statt. Aus Pr_7O_{12} entsteht bei der weiteren Aufheizung schließlich die flächenzentrierte, kubische β -ss Phase, die über den Konzentrationsbereich von etwa $\text{PrO}_{1.72}$ - PrO_2 stabil ist. Dieser Prozeß erscheint in der DTA bei ca 1000°C und ist mit stärksten Enthalpieänderung verbunden. Der letzte Prozeß bei 1200°C kann mit Hilfe des Phasendiagramms, das in diesem Temperaturbereich noch nicht genauer untersucht wurde, nicht erklärt werden. Es läßt sich jedoch annehmen, daß es sich bei diesem Vorgang um die Bildung von Pr_2O_3 handelt.

Wenn die Deutung richtig ist, daß während des Aufheizvorganges kritische Temperaturen für die Mischung bzw. Entmischung fester Verbindungen überschritten werden, sollten sich bei der Abkühlkurve deutlichere Hinweise ergeben.

Eine solche Abkühlkurve ist in Abbildung 19 (Kurve 2) aufgezeichnet. Zum besseren Vergleich sind die korrespondierenden Aufheiz- und Abkühlkurven in Abbildung 19

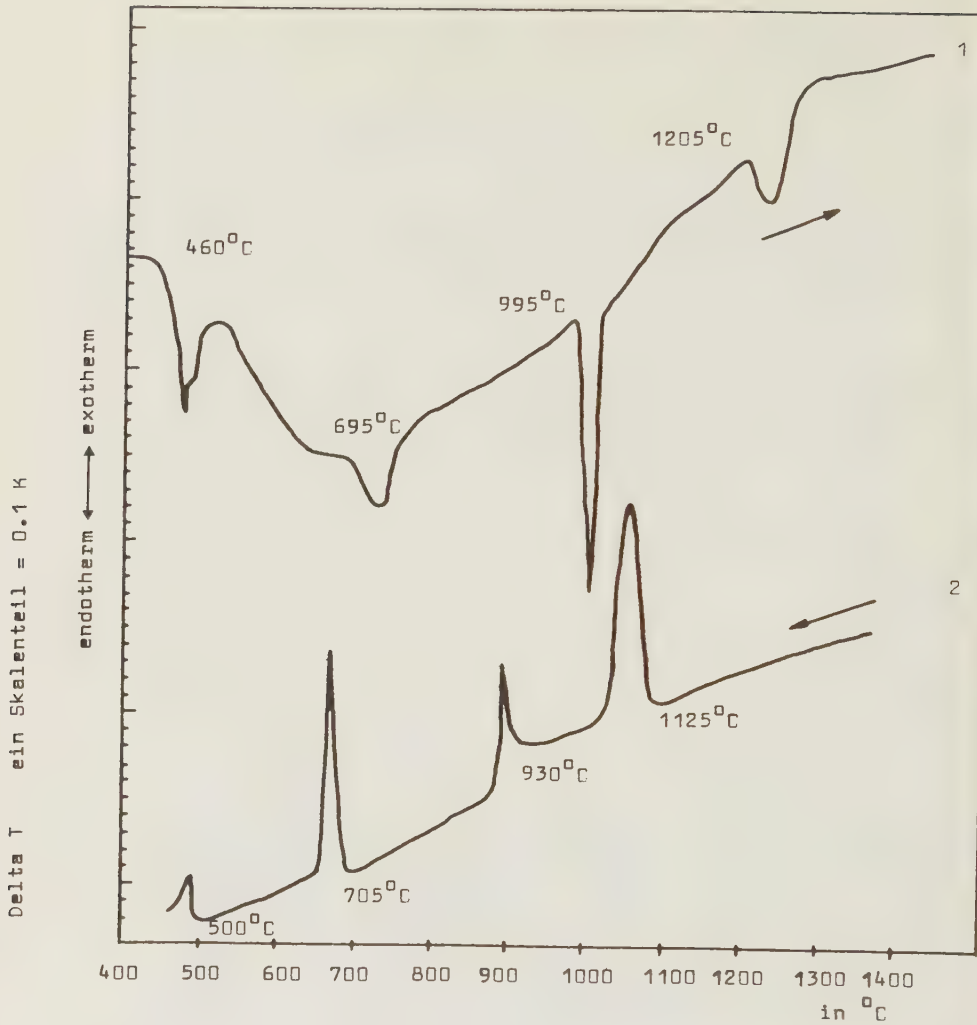


Abbildung 19: DTA-Kurven einer Pr_6O_{11} -Probe

Probe	Atmosphäre	Heizrate
1 Pr_6O_{11}	11/h N_2/O_2	10 K/Min 1. Aufheizung
2 Pr_6O_{11}	11/h N_2/O_2	10 K/Min 1. Abkühlung

zusammengefaßt. Abgesehen von der Schulter der breiten Bande bei 520°C treten auch in der Abkühlkurve vier scharfe Peaks auf, die nun exotherm sind. Die absolute Lage der Peaks ist in der Heiz- und Kühlkurve aber deutlich verschoben. In der Kühlkurve liegen die Peaks bei niedrigeren Temperaturen. Da es sich bei den Effekten um Änderungen in der chemischen Zusammensetzung handelt, die mit Stofftransport verbunden sind, erscheint eine solche Differenz bei der raschen Abkühlgeschwindigkeit der DTA verständlich. Dazu kommt, daß beim ersten Aufheizen eine sehr starke Verdichtung der Probe auftritt, die den Sauerstofftransport erschwert und damit die Kinetik bestimmend wird. Sehr stark kann dieser zuletzt genannte Effekt allerdings nicht sein, weil bei einer zweiten Aufheizung die endothermen Peaks innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Lage haben, wie bei der ersten Aufheizung. Zumindest die Sauerstoffabgabe wird durch die Verdichtung nicht behindert.

Eine Differenzierung zwischen Reaktionen, die vom Sauerstoffpartialdruck abhängen bzw. davon unabhängig sind ergibt sich aus einem Vergleich der DTA-Kurven in reinem Sauerstoff, in Luft und in reiner Stickstoffatmosphäre. Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 zusammengestellt. Da aus Bild 16 für reine Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre keine hinreichende Information entnommen werden kann, muß die Interpretation an Hand des Phasendiagrammes in Abbildung 17 und des zu erwartenden Einflusses des p_{O_2} erfolgen. Die Isobare für reinen Sauerstoff befindet sich oberhalb der eingezeichneten und die für Stickstoff darunter. Damit lassen sich bereits einige Effekte abschätzen.

Grundsätzlich scheint die Umsetzung von Pr_6O_{11} in allen Atmosphären aufzutreten. In reinem Sauerstoff tritt gegenüber den Resultaten in Luft jedoch erst wieder bei 1030°C , 1060°C und 1380°C ein merklicher Effekt auf. Die Reaktionen bei 1030°C und 1060°C können nach dem Phasendiagramm lediglich auf die Umwandlung des Pr_5O_9 in zwei Modifikationen, die nahe der Zusammensetzung Pr_7O_{12} liegen, zurückgeführt werden. Der Prozeß bei 1380°C kann

mit dem vorliegenden Phasendiagramm nicht zugeordnet werden. Denkbar wäre auch in diesem Fall ein Zerfall zu Pr_2O_3 .

Unter Stickstoffatmosphäre treten bisher noch nicht beobachtete Effekte auf. Auch bei diesen Prozessen handelt es sich um eine stufenweise Reduktion des Pr_6O_{11} zu Pr_2O_3 , das nach der Reaktion eindeutig nachgewiesen werden konnte (16). Eine exakte Zuordnung der einzelnen Prozesse ist in diesem Fall aber wegen der z.T. großen Breite der Peaks nicht mehr möglich.

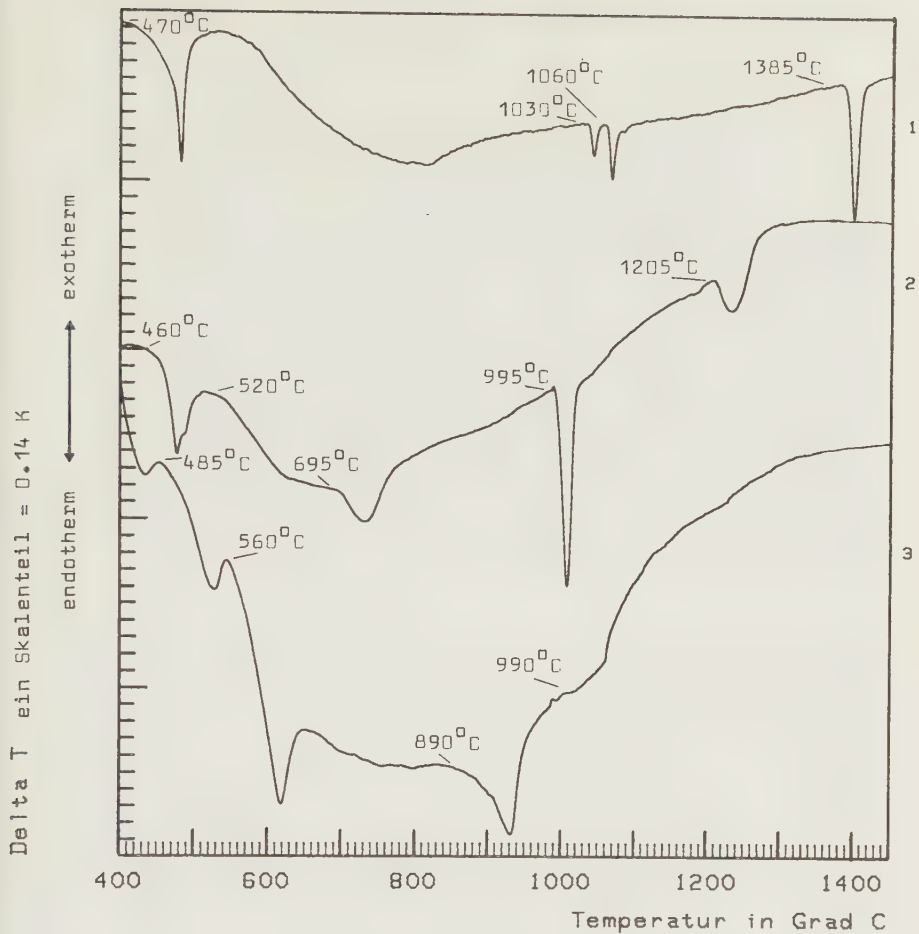


Abbildung 20: DTA-Kurven von Praseodymoxidproben

Probe	Atmosphäre	Heizrate
1 Pr_6O_{11}	1l/h O_2	10 K/Min 1. Aufheizung
2 Pr_6O_{11}	1l/h N_2/O_2	10 K/Min 1. Aufheizung
3 Pr_6O_{11}	1l/h N_2	10 K/Min 1. Aufheizung

Praseodym als Dotierungskomponente (10 At % Praseodym zugegeben als Pr_6O_{11})

In Abbildung 21 sind die DTA-Kurven von Praseodym-dotierten (10 At %) ZnO-Proben in Abhängigkeit von der Atmosphäre dargestellt. Die Ergebnisse entsprechen weitgehend denen von reinem Pr_6O_{11} . Auf Grund der Verdünnung sind die Peaks allerdings weniger intensiv. Dies ist besonders deutlich beim Aufheizen in Stickstoffatmosphäre ausgeprägt.

Gegenüber dem reinen Pr_6O_{11} fallen zwei Abweichungen besonders ins Auge. Bei $1355-1390^\circ\text{C}$ erscheint ein neuer Prozeß, der durch die Gasatmosphäre nicht beeinflußt wird und reversibel ist (siehe Abbildung 22). Der zweite Unterschied liegt in der starken Abweichung von einer linearen Aufheizung der Probe. Sie ist unter Umständen auf Lösungs- bzw. Rekristallisationsvorgänge zurückzuführen.

Auf die Natur des reversiblen, endothermen Peaks bei 1390°C gibt ein Gefügeanschliff und eine EDAX-Analyse (Energie-Dispersiv Analyse von X-Rays) einen Hinweis. Im Gefügeanschliff (Abbildung 23) ist zwischen den ZnO-Körnern eine helle zweite Phase zu erkennen. Die Abrundung der Körner deutet darauf hin, daß an ihrer Entstehung ein Schmelzvorgang beteiligt war. Innerhalb der hellen Anteile wird im Graukontrast eine weitere Komponente erkennbar. Genauere Hinweise erhält man mit Hilfe der Edaxanalyse. Die Bereiche, in denen die einzelnen Edaxanalysen durchgeführt wurden, sind in Abbildung 24 besonders gekennzeichnet. In Abbildung 25 ist das Ergebnis der Edaxanalyse im Bereich 1 wiedergegeben. Es handelt sich hier um ein ZnO-Korn, in dem höchstens Spuren von Praseodym gelöst sind. Im Bereich 2 ist überwiegend Praseodym und nur sehr wenig Zink enthalten (Abbildung 26). Dagegen weist der Bereich 3, der von Bereich 2 umschlossen wird Zink und Praseodym in erheblichen Mengen nebeneinander auf.

Diese Beobachtung zeigt, daß Praseodymoxid und Zinkoxid bei hohen Temperaturen offensichtlich eine Verbindung

miteinander bilden. Bei der Abkühlung können die Phasenumwandlungen des Praseodymoxids daher in der DTA nicht mehr nachgewiesen werden und es erscheint in den Kurven nur noch der Prozeß, der auf die Bildung einer Schmelze zurückgeführt wurde (Abbildung 22).

Verringert man die Konzentration von Praseodym in ZnO auf ein Atomprozent, was den Verhältnissen der Varistorrezeptur entspricht, so sind in den DTA-Kurven die Phasenumwandlungen nur noch andeutungsweise sichtbar. Einzig der Prozeß bei 1000°C mit der stärksten Enthalpieänderung ist deutlich auflösbar. Analog zu den Proben mit 10 At % Praseodym tritt auch hier ganz scharf um $1350\text{--}1390^{\circ}\text{C}$ die endotherme, reversible Reaktion auf, die auf die Bildung einer Schmelzphase zurückzuführen ist (Abbildung 28).

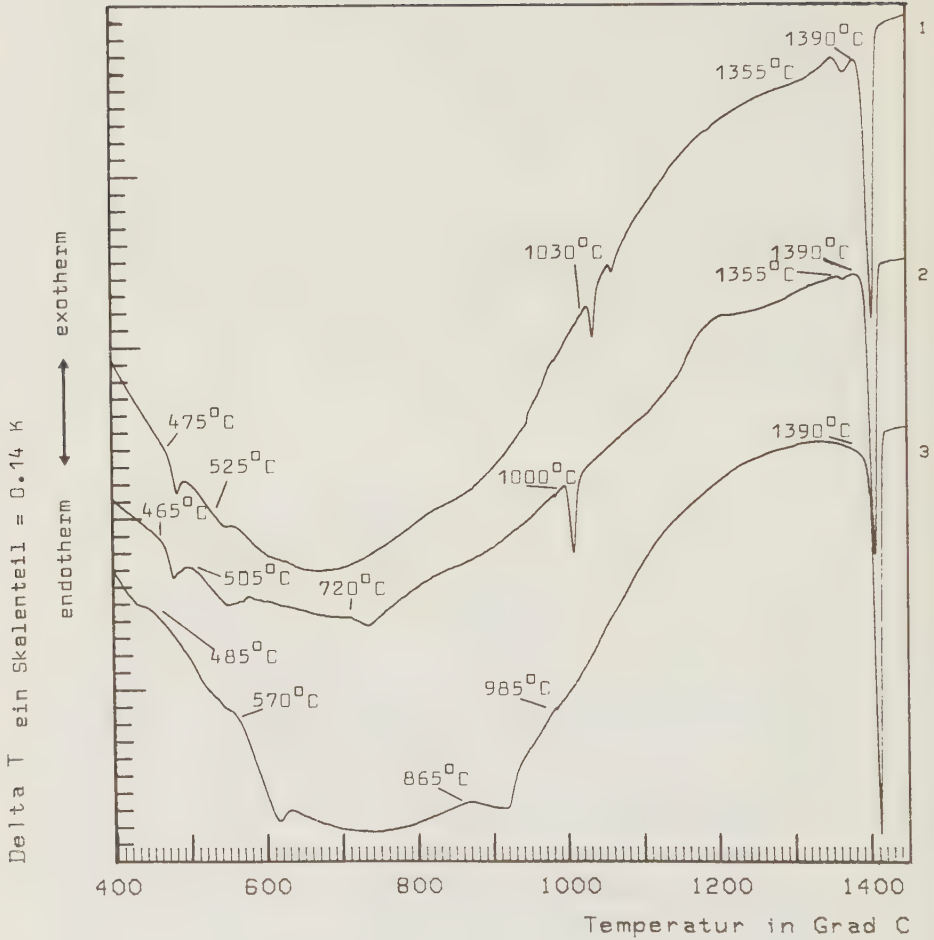


Abbildung 21: DTA-Kurven Praseodym-dotierter ZnO-Proben

Probe	Atmosphäre	Heizrate
1 ZnO-10 At% Pr ₆₀ 11	1l/h O ₂	10 K/Min 1. Aufheizung
2 ZnO-10 At% Pr ₆₀ 11	1l/h N ₂ /O ₂	10 K/Min 1. Aufheizung
3 ZnO-10 At% Pr ₆₀ 11	1l/h N ₂	10 K/Min 1. Aufheizung

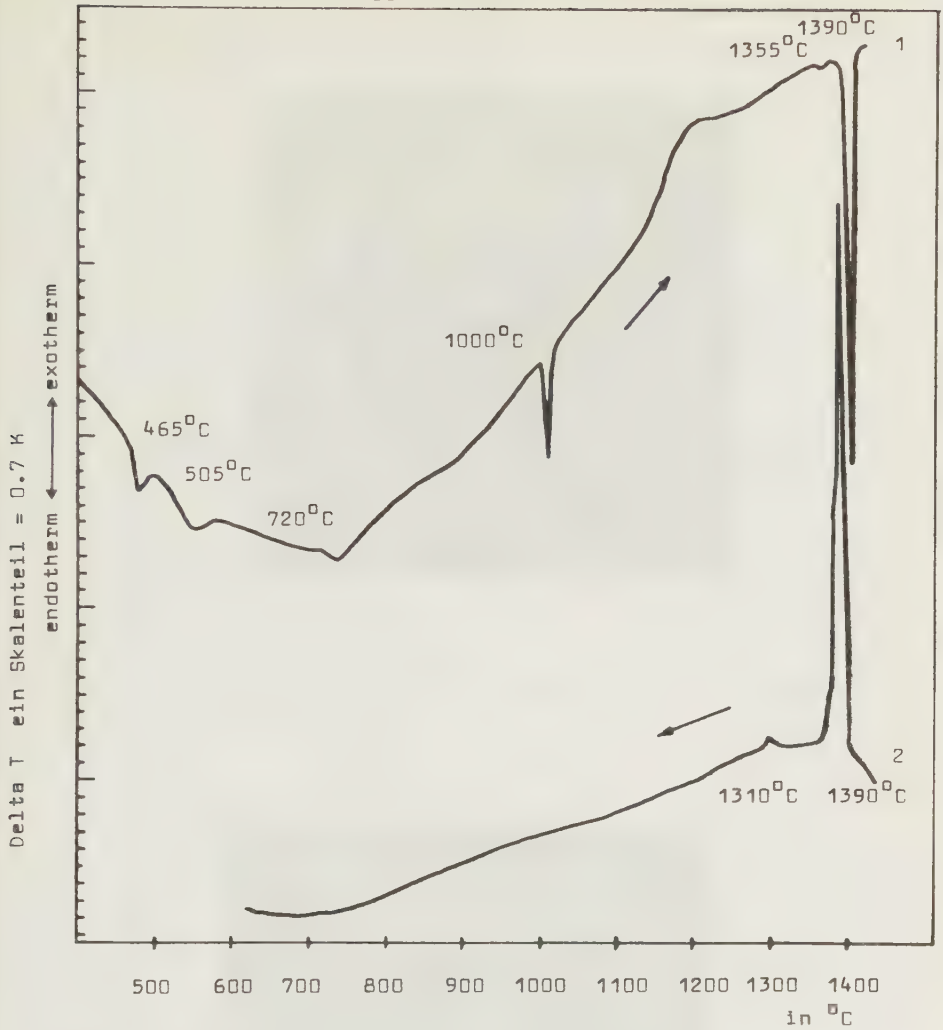
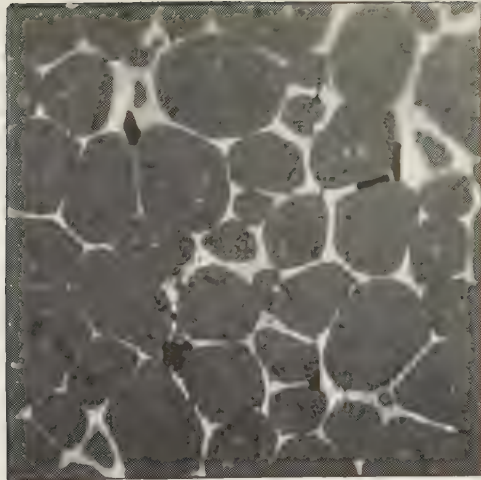


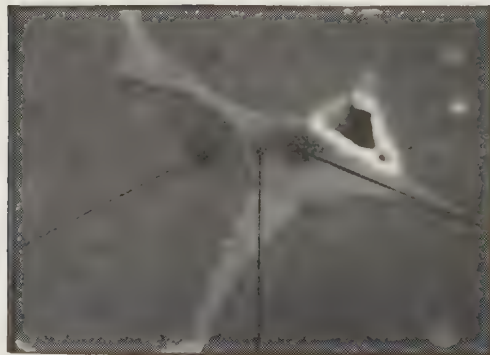
Abbildung 22: DTA-Kurven Praseodym-dotierter ZnO-Proben

Probe	Atmosphäre	Heizrate
1 ZnO-10 At% Pr ₆ O ₁₁	1l/h N ₂ /O ₂	10 K/Min 1. Aufheizung
2 ZnO-10 At% Pr ₆ O ₁₁	1l/h N ₂ /O ₂	10 K/Min 1. Abkühlung



40 μm

Abbildung 23: Gefügeanschliff einer Pr-dotierten ZnO-Probe



Bereich 1

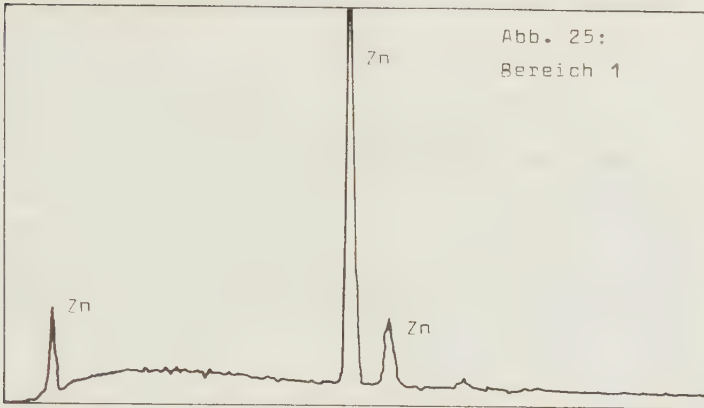
Bereich 2

Bereich 3

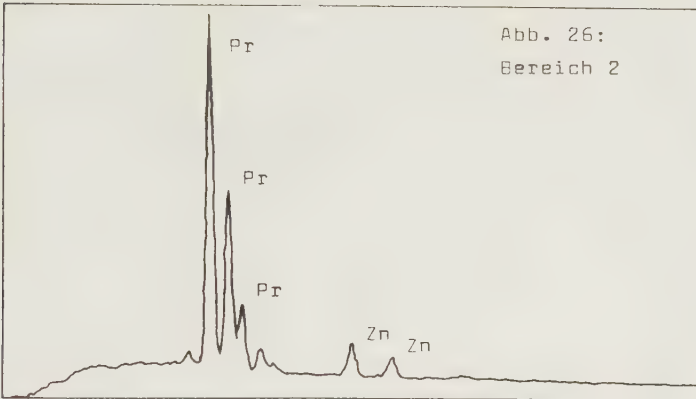
10 μm

Abbildung 24: REM-Bild des mit Hilfe der EDAX-Analyse untersuchten Bereichs

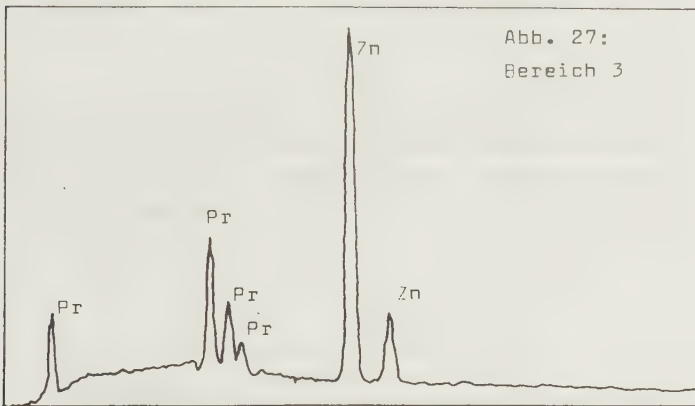
Int.



Int.



Int.



Energie

Abbildungen 25-27: EDAX-Analyse des Zwickelbereiches
aus Abbildung 24

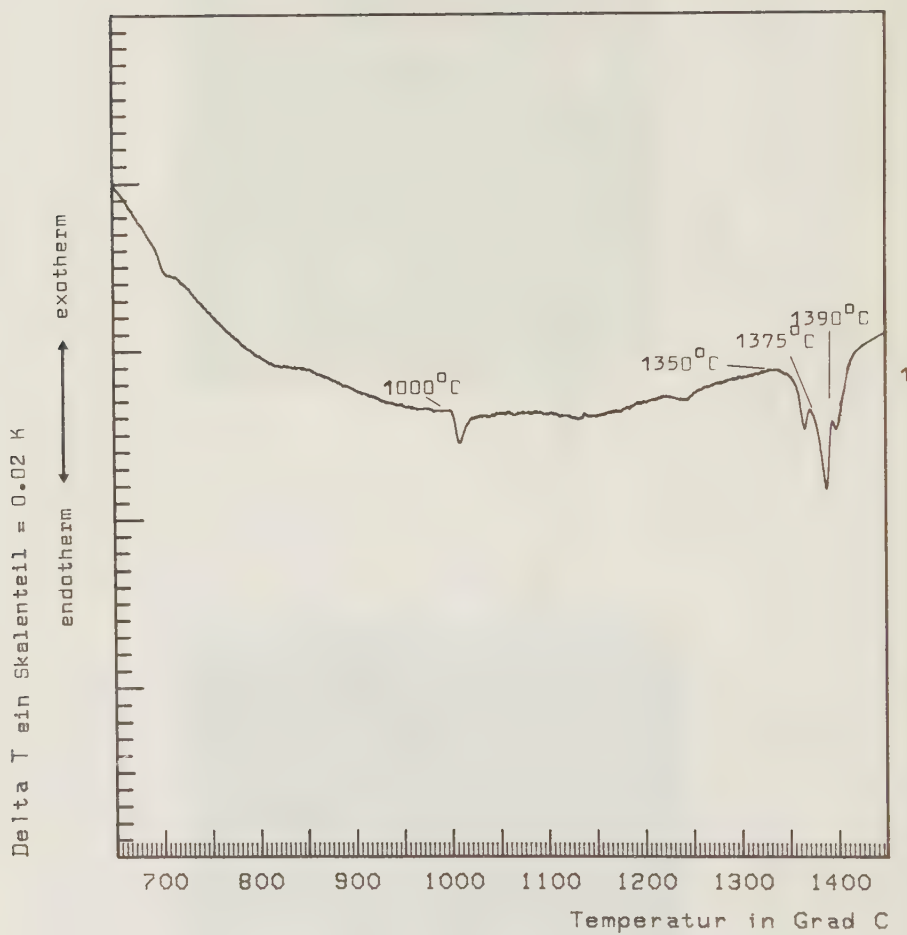


Abbildung 28: DTA-Kurve einer Praseodym-dotierten ZnO-Probe

Probe	Atmosphäre	Heizrate
1 ZnO-1 At% $\text{Pr}_{611}^{\text{O}}$	1l/h N_2/O_2	10 K/Min 1. Aufheizung

Wismut als Dotierungskomponente (1 At % Wismut zugegeben als Bi_2O_3)

Das System $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ wurde bisher nur auf der wismut-reichen Seite untersucht (17). Bei einem Mischungsverhältnis von 7 Mol % ZnO und 93 Mol % Bi_2O_3 tritt bei 750°C ein Eutektikum auf (Abbildung 29). Hier scheidet sich neben kubischem Bi_2O_3 eine raumzentrierte kubische Phase aus, die die Zusammensetzung $6 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \times \text{ZnO}$ hat. Diese Phase bleibt auch bei niedrigeren Temperaturen stabil und liegt dann neben der monoklinen Form des Bi_2O_3 vor.

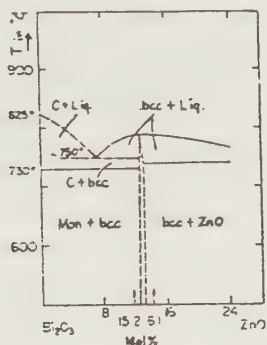


Abbildung 29: Phasendiagramm Bi_2O_3 - ZnO

Im Zusammenhang mit der Varistokeramik interessiert vor allem der Bereich mit hohem ZnO -Anteil. Auch hier scheint ein Eutektikum zu existieren. Sinterversuche zeigen bereits bei Proben mit nur 1 At % Wismutdotierung ab 750°C starke Schwindung und einsetzendes, rasches Kornwachstum. Beides kann ein Hinweis auf eine flüssige Phase sein. In der DTA zeigen diese wismutarmen (1 At % Bi) ZnO -Präparate bei der Aufheizung zwei endotherme Prozesse bei 725 und 745°C (Abbildung 30). Beide Peaks sind bei der Abkühlung reversibel. Sie deuten auf die Bildung einer Schmelze hin. Gefügeanschliffe etwas höher dotierter (5 At % Bi) Präparate lassen bereits deutlich eine rekristallisierte Schmelze erkennen.

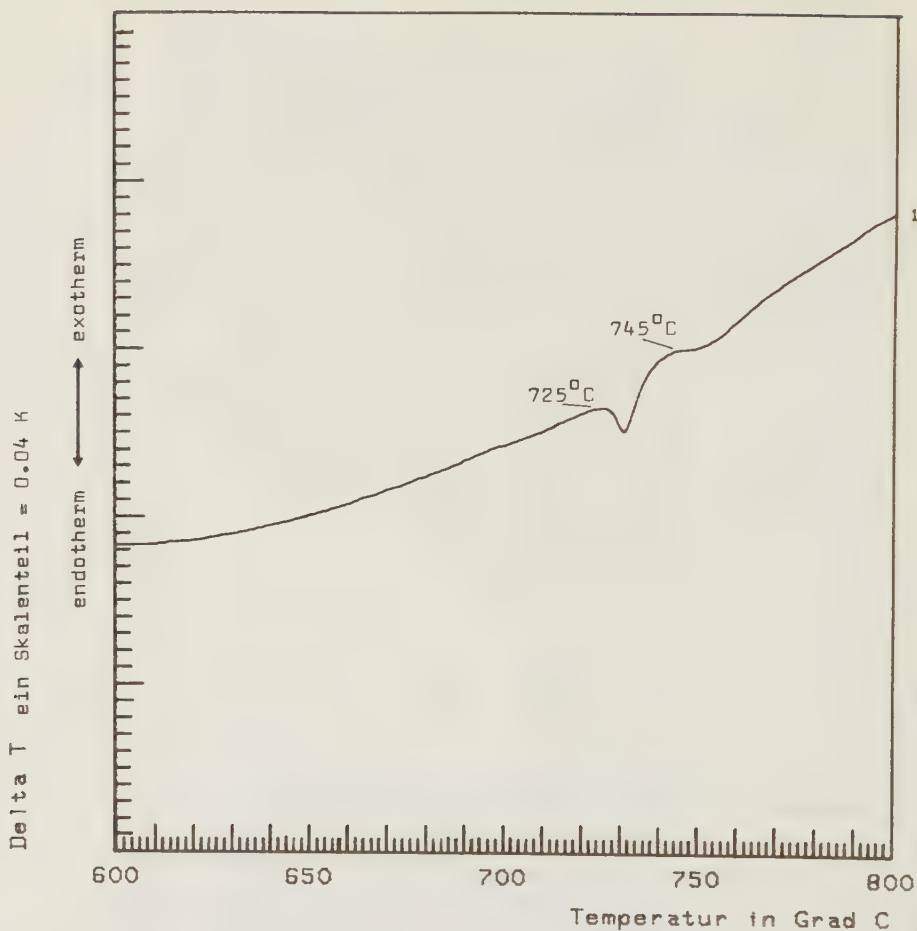


Abbildung 30: DTA-Kurve einer Wismut-dotierten ZnO-Probe

Probe	Atmosphäre	Heizrate
1 ZnO-Bi ₂ O ₃	1l/h N ₂ /O ₂	10 K/Min 1. Aufheizung

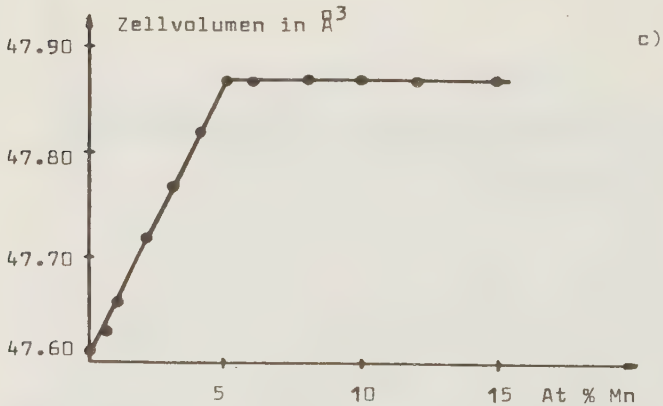
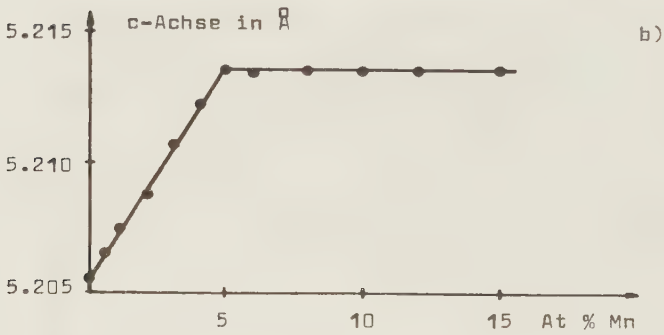
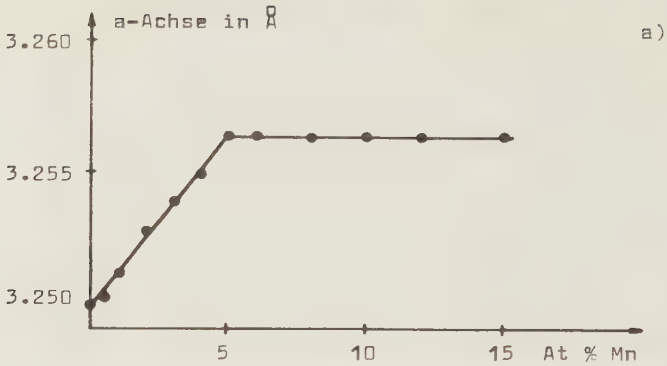
5.2 Zur Löslichkeit von Mangan, Kobalt, Nickel und Antimon im ZnO-Gitter

Wie bereits in Abschnitt 1 beschrieben, enthält die technische Varistorrezeptur unter anderem Zusätze von Mangan, Kobalt, Nickel und Antimon. Über die Löslichkeit dieser Dotierungen im ZnO-Gitter liegen aber in der Literatur nur widersprüchliche Angaben vor. In der vorliegenden Arbeit wurde daher versucht, die Löslichkeitsgrenze genauer zu bestimmen und die mit dem Einbau in das Gitter verbundene Volumenänderung quantitativ zu erfassen.

Hierfür wurden die Proben in Luft auf 1250°C aufgeheizt und nach einer vierstündigen Haltezeit innerhalb von sechs Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieses Brennprogramm wurde gewählt, weil es in etwa dem von ZnO-Varistoren entspricht und damit eine Vergleichsbasis geschaffen ist. Anschließend wurden an den pulverisierten Proben röntgendiffraktometrische Analysen und Gitterkonstantenbestimmungen durchgeführt.

Das System $\text{ZnO-Mn}_3\text{O}_4$

Die Angaben zur Löslichkeit von Mangan in ZnO, die der Literatur zu entnehmen sind, streuen zwischen weniger als 1 At % bis zu 25 At %. Nach eigenen Untersuchungen steigt das Elementarzellenvolumen nur bis zu einer Dotierung von maximal 5 At % an und bleibt bei der weiteren Mn_3O_4 -Zugabe konstant. In Tabelle 8 sind die Änderungen der kristallographischen Achsen und des Zellvolumens aufgeführt. Die Abbildungen 31a und 31b zeigen die Aufweitung des ZnO-Gitters in Richtung der a- und c-Achsen mit steigendem Mangangehalt. Aus diesen beiden Darstellungen, sowie der Abbildung 31c, die die Änderung des Zellvolumens in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration verdeutlicht, läßt sich übereinstimmend ein Wert von 5 At % für die Löslichkeit von Mangan in ZnO extrapolieren.



Abbildungen 31 a-c: Änderungen der kristallographischen Achsen und des Zellvolumens von ZnO mit zunehmender Mangandotierung

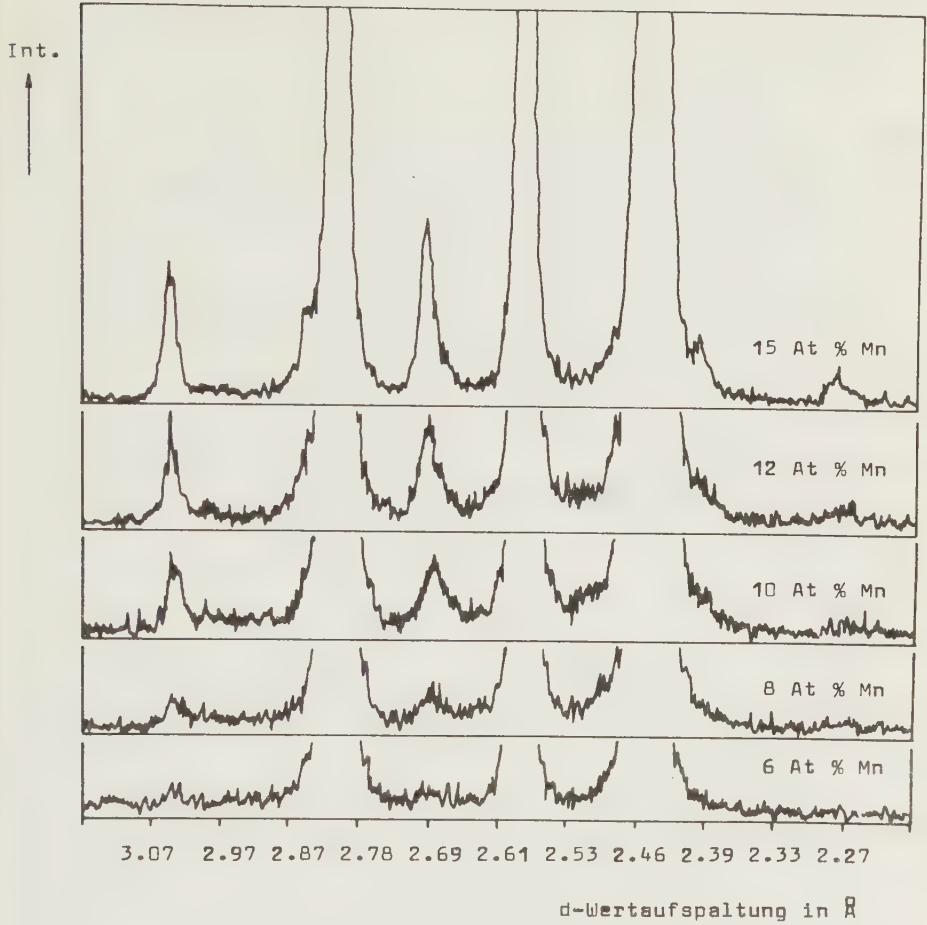


Abbildung 32: Röntgendiffraktometeraufnahmen von
Mn-dotierten ZnO-Proben

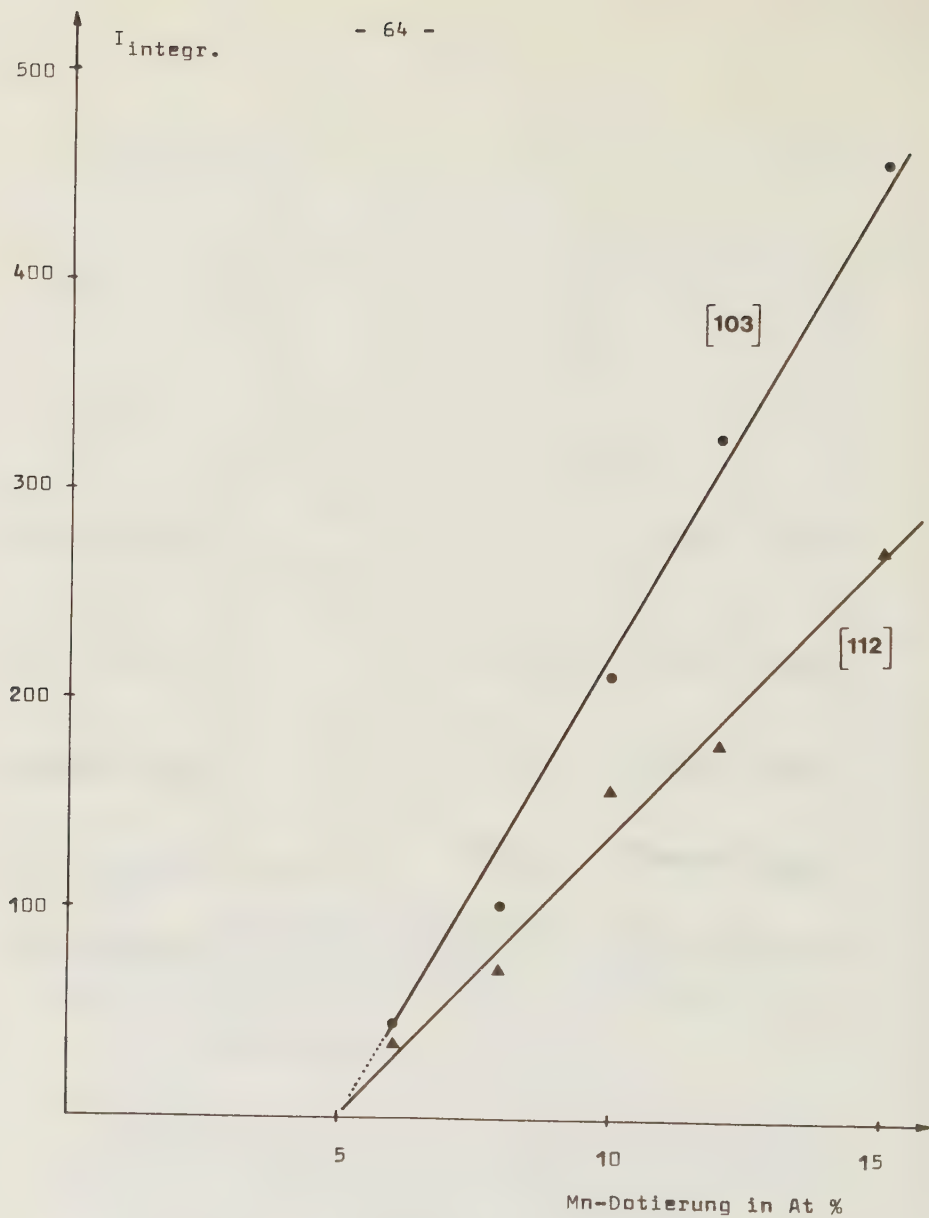


Abbildung 33: Zunahme der integralen Intensitäten der Reflexe (103) und (112) der Phase ZnMn_2O_4

At % Mangan in ZnO	Achsen (Å)		Zellvolumen
	a	c	
0	3.2498	5.2056	47.613
0.5	3.2502	5.2066	47.633
1	3.2511	5.2075	47.667
2	3.2528	5.2087	47.728
3	3.2538	5.2107	47.776
4	3.2549	5.2123	47.823
5	3.2564	5.2135	47.878
6	3.2564	5.2134	47.877
8	3.2564	5.2135	47.878
10	3.2564	5.2135	47.878
12	3.2564	5.2135	47.878
15	3.2564	5.2134	47.877

Tabelle 8: Änderungen der kristallographischen Achsen und des Zellvolumens von ZnO mit zunehmender Mangandotierung

Bei einer Zugabe von 6 At % Mangan treten bereits die ersten Röntgenreflexe einer zweiten Phase auf. Weitere Mn_3O_4 -Zugabe führt zu einer vermehrten Bildung dieser Verbindung, wie die zunehmende Intensität der charakteristischen Röntgeninterferenzen in Abbildung 32 zeigt. Bei der Extrapolation der integralen Intensitäten der Reflexe bei $d = 2.719 \text{ Å}$ ($[103]$ von ZnMn_2O_4) und $d = 3.050 \text{ Å}$ ($[112]$ von ZnMn_2O_4) auf die Intensität 0 erhält man in guter Übereinstimmung mit den vorausgegangenen Ergebnissen ebenfalls einen Wert von 5 At % für die Löslichkeitgrenze von Mangan in ZnO (Abbildung 33).

Die zweite Phase konnte auf Grund der Reflexlage und-Intensität als ZnMn_2O_4 identifiziert werden. In Tabelle 9 sind die d-Werte und relativen Intensitäten aus der ASTM-Kartei für die Verbindungen ZnO, Mn_3O_4 und ZnMn_2O_4 aufgeführt. Die letzte Spalte dieser Tabelle enthält die Werte der beobachteten Fremdreﬂexe (= zweite Phase) aus einer

mit 15 At % dotierten ZnO-Probe und verdeutlicht die gute Übereinstimmung der d-Werte und das konstante Intensitätsverhältnis zwischen den beobachteten Reflexen und denen von ZnMn_2O_4 .

ZnO		Mn_3O_4		ZnMn_2O_4		Beobachtete Reflexe (15 At % Mangan)	
d(Å)	I/I _i	d(Å)	I/I _i	d(Å)	I/I _i	d(Å)	(I _{iATSM})/(I _{iBeob.}) ZnMn_2O_4
3.11	30	3.09	20	3.047	45	3.045	.98
2.89	20	--	--	2.862	19	2.856	.95
--	--	--	--	2.715	65	2.722	1.03
2.66	100	2.63	100	--	--	--	--
--	--	2.51	15	--	--	--	--
2.46	50	--	--	2.466	100	2.468	.98 überlagert mit (101) von ZnO
--	--	--	--	2.432	12	2.435	1.00
2.30	20	--	--	2.311	10	2.314	1.00
2.15	30	2.17	15	--	--	--	--
2.03	10	--	--	2.022	16	2.037	.96
1.91	50	--	--	--	--	--	--
--	--	1.77	10	1.798	7	1.806	.92

Tabelle 9: Reflexlage und-Intensitäten aus der ASTM-Kartei für ZnO , Mn_3O_4 und ZnMn_2O_4 im Vergleich zu den beobachteten Werten. (Die beobachteten Reflexe von ZnO wurden in die Tabelle nicht mit einge-
tragen).

Bei der Auswertung der Ergebnisse fällt eine leichte Änderung der Gitterkonstanten von ZnMn_2O_4 mit steigender Mangandotierung auf. Aus Tabelle 10 wird die Verschiebung der Reflexlage mit zunehmenden Mangangehalt ersichtlich. Bei Mangankonzentrationen, die nur geringfügig über der Löslichkeitsgrenze liegen, werden gegenüber den Literaturwerten etwas kleinere Gitterkonstanten für ZnMn_2O_4 erhalten. Dies deutet darauf hin, daß noch nicht das reine

ZnMn_2O_4 auftritt. Es könnte sein, daß hier entweder ein Mangandefizit vorhanden ist oder Mangan partiell durch das kleinere Zink ersetzt wird. Da Mangan in der Oxidationsstufe 3^+ vorliegt, müßten gleichzeitig auch Sauerstoffleerstellen eingebaut werden. Bei 12 At % Mangandotierung werden innerhalb der Fehlergrenze Werte für die Gitterkonstanten von ZnMn_2O_4 erreicht, die mit den Literaturangaben übereinstimmen.

Dotierungskonzentration (At % Mangan in ZnO)	$d(\text{\AA})$ (103)	$d(\text{\AA})$ (112)
6	2.706	3.038
8	2.707	3.042
10	2.709	3.044
12	2.715	3.046
15	2.719	3.050
reines ZnMn_2O_4		
ASTM-Kartei	2.715	3.047

Tabelle 10: Verschiebung der d-Werte von ZnMn_2O_4 mit steigender Mangankonzentration

Die eigenen Ergebnisse stehen in Widerspruch zu früheren Untersuchungen von W. E. White und K. W. Mc. Ilvried (18), die eine Löslichkeitsgrenze von 25 At % Mangan in ZnO ermittelten. Dies kann bis zu einer Temperatur von 1250°C mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Dagegen ergibt sich eine Übereinstimmung mit dem von S. Somiya, S. Hirano und H. Fukuyo (12) aufgestellten Phasendiagramm (Abbildung 13), wenn man annimmt, daß in den eigenen Versuchen durch die vierstündige Haltestrecke bei 1250°C das dieser Temperatur entsprechende Löslichkeitsgleichgewicht erreicht und beim Abkühlen eingefroren wurde. Nach S. Somiya, S. Hirano und H. Fukuyo sollten bei 900°C nur noch ca 0.4 At % Mangan in ZnO löslich sein. Offensichtlich

reicht die Abkühlgeschwindigkeit ($-3.4^{\circ}\text{C}/\text{Min}$) zur Gleichgewichtseinstellung nicht aus.

Beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze sollte nach S. Somiya, S. Hirano und H. Fukuyo in diesem Temperaturbereich das mangangesättigte ZnO neben einer zinkgesättigten, kubischen Mn_3O_4 -Phase vorliegen. Nach eigenen Untersuchungen tritt mit Sicherheit das tetragonale ZnMn_2O_4 auf. Die Bildung dieser Verbindung konnte von S. Somiya, S. Hirano und H. Fukuyo beim Abschrecken in Wasser von 1300°C bis zu einer Mangankonzentration, die der stöchiometrischen Zusammensetzung entspricht, beobachtet werden. Es könnte sein, daß bei den eigenen Untersuchungen zunächst auch das mit Zink gesättigte, kubische Mn_3O_4 als zweite Phase vorlag und bei der Abkühlung die Umwandlung in ZnMn_2O_4 erfolgte. Man muß dann allerdings postulieren, daß diese Umwandlung des zinkgesättigten, kubischen Mn_3O_4 in das tetragonale ZnMn_2O_4 sehr viel rascher abläuft, als die Manganausscheidung aus dem mit Mangan übersättigten ZnO . Bei noch höheren Mangangehalten wurde die tetragonale Phase $(\text{Zn Mn})\text{Mn}_2\text{O}_4$ nachgewiesen. Dieser Konzentrationsbereich ist im Hinblick auf die Varistorkeramik aber ohne Bedeutung und blieb daher bei den eigenen Untersuchungen unberücksichtigt.

Daß bei der Untersuchung von ZnO-MnO_x Widersprüche auftreten, erscheint weiter nicht verwunderlich, wenn nicht unter konstantem Sauerstoffpartialdruck gearbeitet wird. Mangan kann in der Oxidationsstufe +2 und +3 oder in beiden Oxidationsstufen gleichzeitig eingebaut werden. Einen Hinweis auf die vorliegende Oxidationsstufe sollte man aus den jeweiligen Absorptionsspektren erhalten, die Auskunft über den Valenzzustand eines Übergangsmetallions und seine Koordinations geben.

Ein solches Absorptionsspektrum, das an einem Dünnschliff einer für diese Untersuchungen gesinterten ZnO -Probe mit 1 At % Mangandotierung aufgenommen wurde, ist in Abbildung 34 dargestellt. Es zeigt eine breite, wenig charakteristische Absorptionsbande von 350-470 nm

($28571-21277\text{ cm}^{-1}$) mit einem Maximum bei 440 nm (22700 cm^{-1}). Daneben ist eine deutliche Schulter bei 540 nm (18518 cm^{-1}) zu erkennen. Durch die Breite der Absorptionsbanden wird die Deutung schwierig. In der Literatur (19) findet man Hinweise, daß der d-d-Übergang des Mn^{2+} -Ions breite Absorptionsbanden schwacher Intensität hervorruft. Ein Vergleich mit dem Spektrum von $\gamma\text{-MnS}$ (20), das ebenfalls Wurtzitstruktur besitzt, deutet darauf hin, daß Mangan in der Oxidationsstufe +2 in das ZnO -Gitter eingebaut wird. Bei diesem Spektrum fällt eine ähnliche Bande bei 480 nm (20800 cm^{-1}) auf, die einem ${}^6\text{A}_1(\text{s}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$ -Übergang des Mn^{2+} -Ions zugeordnet werden konnte (20). Unter Berücksichtigung, daß das Sulfidion ein weicher Ligand ist, könnte die Bande der Mangan-dotierten Probe bei 440 nm (22700 cm^{-1}) auf denselben Übergang zurückgeführt werden.

Für den Einbau von Mn^{2+} spricht auch die beobachtete Gitteraufweitung. Mn^{2+} sollte im Fall eines High-Spin-Komplexes einen deutlich größeren Ionenradius als Zn^{2+} , Mn^{3+} einen deutlich kleineren Ionenradius haben. In Oxiden ist auf Grund der Ligandenfeldaufspaltung durch den harten Liganden eine High-Spin-Konfiguration zu erwarten.

Würde man nicht bereits bei einer Zugabe von 6 At % Mangan die ersten Röntgeninterferenzen von ZnMn_2O_4 finden, wäre der Schluß von der Volumenänderung der Elementarzelle auf die Löslichkeitsgrenze unzulässig. Es könnte dann postuliert werden, daß bis zu ca 5 At % nur Mn^{2+} eingebaut wird, über dieser Konzentration dagegen Mn^{2+} und Mn^{3+} in gleicher Menge. Der Mittelwert der Ionenradien von Mn^{2+} und Mn^{3+} entspricht ziemlich genau dem Wert des Ionenradius von Zn^{2+} .

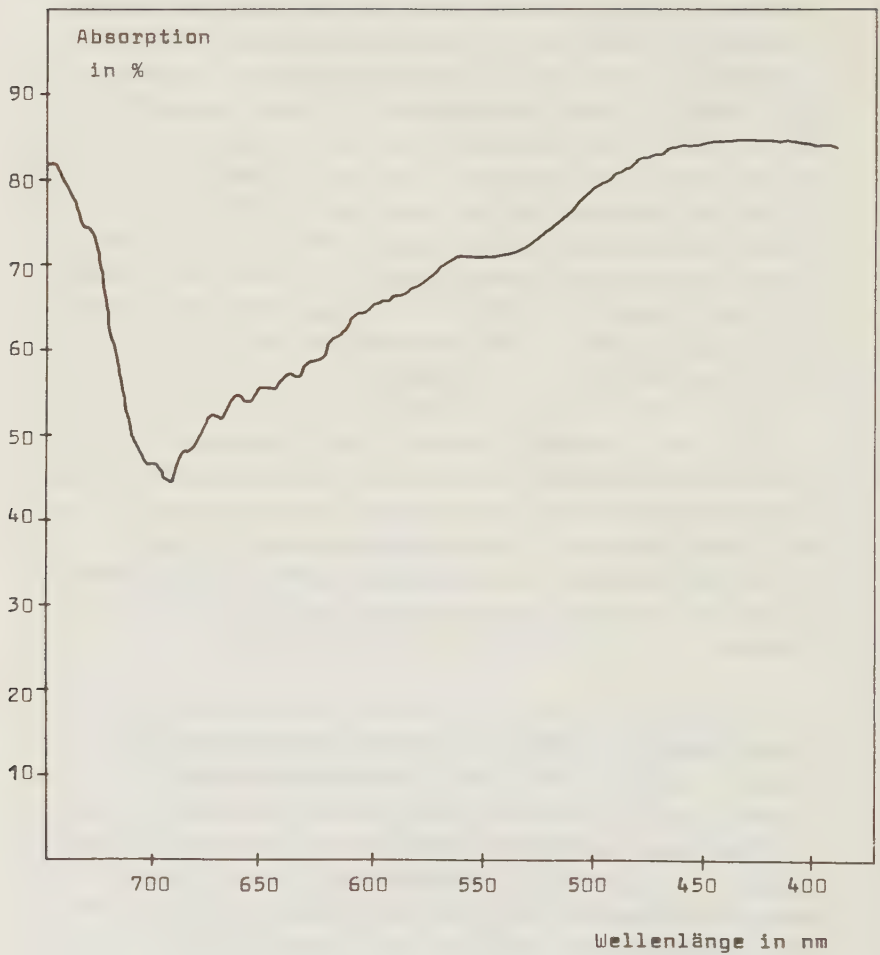


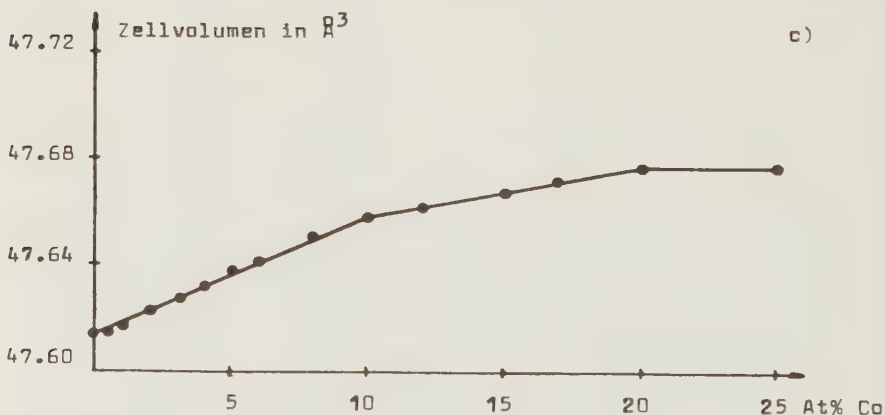
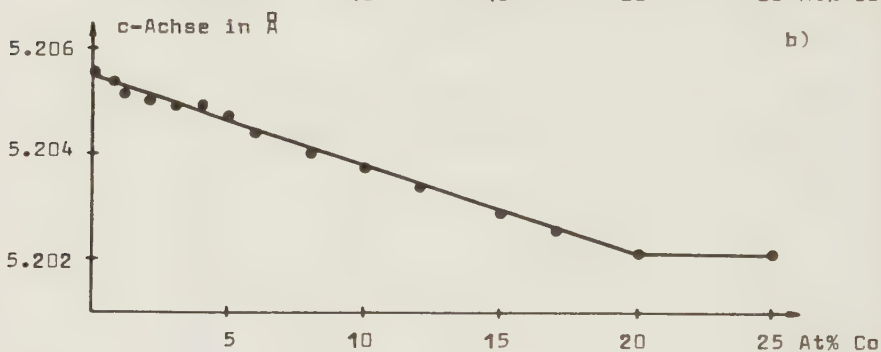
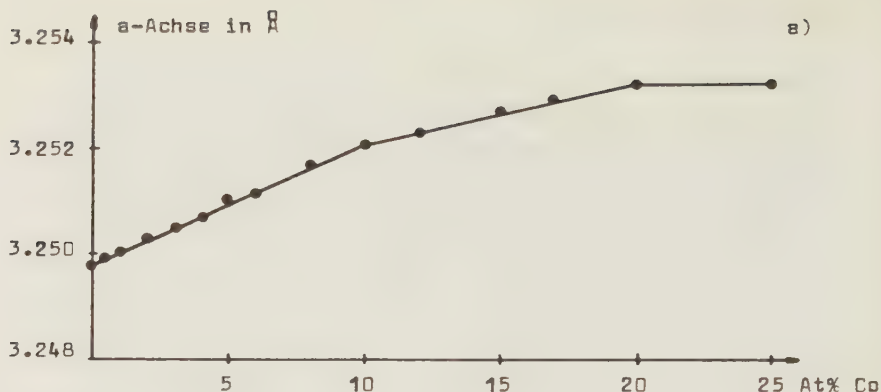
Abbildung 34: Absorptionsspektrum einer mit 1 At % Mn dotierten ZnO-Probe

Das System $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$

Abbildung 15 zeigt das einzige Phasendiagramm, das von diesem System existiert. Danach wird Kobalt mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße in das ZnO -Gitter eingebaut. Oberhalb von 1000°C liegen keine Angaben zur Löslichkeit von Kobalt in ZnO vor. Die eigenen Untersuchungen ergaben, daß unter den hier gewählten Versuchsbedingungen Kobalt bis zu einer Konzentration von 20 At % in das ZnO -Gitter eingebaut wird. Dies führt zu einer Veränderung der Gitterkonstanten des ZnO (Tabelle 11). Auf Grund der Ionenradienverhältnisse ist diese allerdings nicht so ausgeprägt wie im Fall der Mangandotierung.

At % Kobalt in ZnO	Achsen ($\text{\AA}$)		Zellvolumen ($\text{\AA}^3$)
	a	c	
0	3.2498	5.2057	47.613
0.5	3.2500	5.2054	47.615
1	3.2501	5.2052	47.617
2	3.2503	5.2052	47.623
3	3.2506	5.2048	47.627
4	3.2508	5.2049	47.633
5	3.2511	5.2047	47.639
6	3.2512	5.2044	47.641
8	3.2517	5.2040	47.652
10	3.2520	5.2037	47.658
12	3.2523	5.2030	47.662
15	3.2527	5.2024	47.667
17	3.2529	5.2022	47.672
20	3.2531	5.2021	47.677
25	3.2531	5.2021	47.677

Tabelle 11: Änderung der kristallographischen Achsen und des Zellvolumens von ZnO mit zunehmender Kobaltdotierung



Abbildungen 35 a-c: Änderungen der kristallographischen Achsen und des Zellvolumens von ZnO mit zunehmender Kobaltdotierung

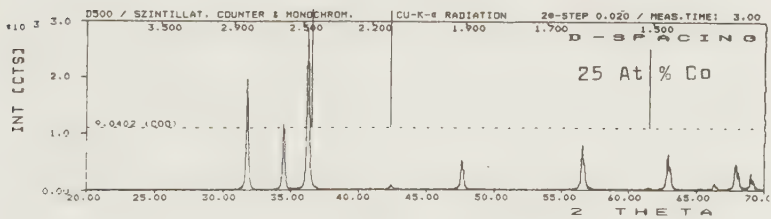
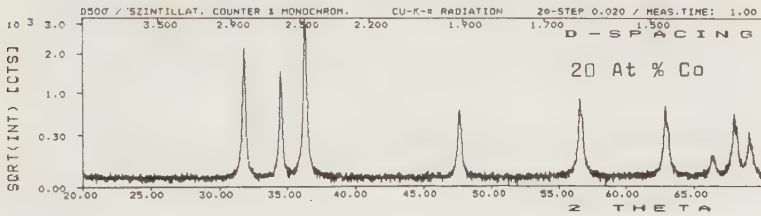
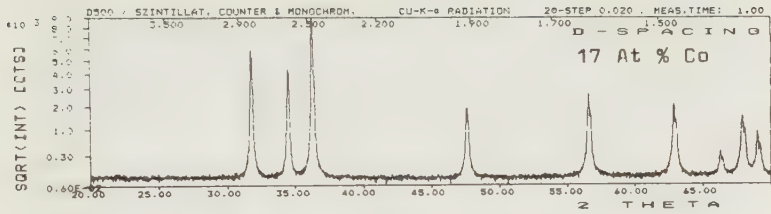


Abbildung 36: Röntgendiffraktometeraufnahmen von
Co-dotierten ZnO-Proben

In den Abbildungen 35a und 35b sind die Änderungen der a- und c-Achse mit zunehmendem Kobaltgehalt dargestellt. Aus diesen Kurven wird ersichtlich, daß nur die Kontraktion der c-Achse linear erfolgt, während die Aufweitung in Richtung der a-Achse nur abschnittsweise durch Geraden hinreichend genau approximiert werden kann. Dieser Effekt zeigt sich noch deutlicher bei der Zunahme des Zellvolumens mit steigender Kobaltkonzentration (Abbildung 35c). Bis 10 At % Kobalt nimmt das Zellvolumen mit $4.70 \times 10^{-3} \text{ Å}^3/\text{At\%}$ zu. Bei weiterer Co_3O_4 -Zugabe wächst das Zellvolumen in geringerem Maße ($1.9 \times 10^{-3} \text{ Å}^3/\text{At\%}$) bis schließlich oberhalb 20 At % keine Veränderungen mehr auftreten. Zur Deutung bleiben zwei Möglichkeiten:

- a) Die Vegard'sche Regel ist erfüllt. In diesem Fall wird der Schluß zwingend, daß Kobalt mit zunehmender Dotierungskonzentration in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen in das ZnO -Gitter eingebaut wird.
- b) Die Vegard'sche Regel ist nicht erfüllt. Für den Einbau des Kobalts werden unterschiedliche Gitterplätze beansprucht.

Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, daß mit Sicherheit 20 At % Kobalt im ZnO -Gitter löslich sind. Bei einer Kobaltdotierung von 20 At % (Abbildung 36) ist noch keine zweite Phase nachweisbar. Die ersten Röntgenreflexe einer zweiten Phase treten deutlich sichtbar bei einem Kobaltgehalt von 25 At % auf. Die Auswertung der d-Werte und relativen Intensitäten dieser Röntgeninterferenzen ergab, daß hier das kubische CoO vorliegt. Für den Kobaltspinell (Co_3O_4) müßten auch Interferenzen bei $d = 2.021 \text{ Å}$, $d = 1.6505 \text{ Å}$ und $d = 1.5559 \text{ Å}$ auftreten. Diese fehlen jedoch.

In Abbildung 37 ist das Absorptionsspektrum einer mit 1 At % Kobalt dotierten ZnO -Probe dargestellt. Ein Vergleich mit Literaturangaben (21) zeigt, daß die Banden bei 560 nm (15400 cm^{-1}), 610 nm (16400 cm^{-1}) und 650 nm (15400 cm^{-1}) charakteristisch für den Übergang

$A_2(^4F) \longrightarrow ^4T_1(^4P)$ von Co^{2+} in tetraedrischer Koordination ist.

Die Stabilisierungsenergie für den Einbau von Co^{2+} auf Tetraeder- bzw. Oktaederlücken sind annähernd gleich. Die Oktaederlücken werden um eine Differenz von nur 8 KJ/Mol begünstigt. Aus dem nichtlinearen Anstieg des Zellvolumens in Abbildung 35c könnte daher auf zwei unterschiedliche Einbaumechanismen für das Co^{2+} geschlossen werden. Möglicherweise werden zunächst bis zu einer Dotierung von 10 At % Kobalt die Tetraederlücken aufgefüllt, wie das Absorptionsspektrum in Abbildung 37 nahelegt und darüber mit zunehmender Dotierungskonzentration Oktaederlücken besetzt. Diese Annahme würde den Knick in der Änderung der a-Achse mit steigender Kobaltkonzentration erklären.

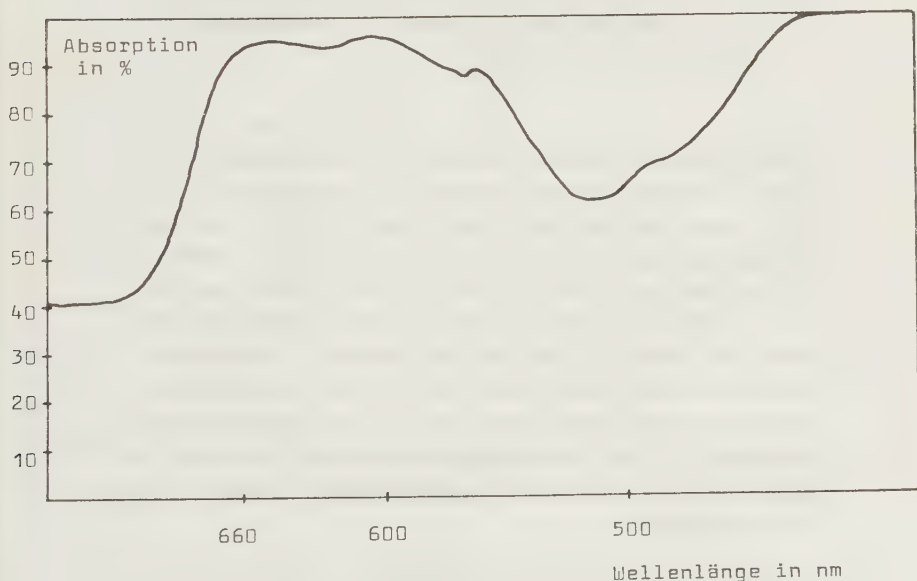


Abbildung 37: Absorptionsspektrum einer mit Kobalt (1 At%) dotierten ZnO-Probe

Das System ZnO-NiO

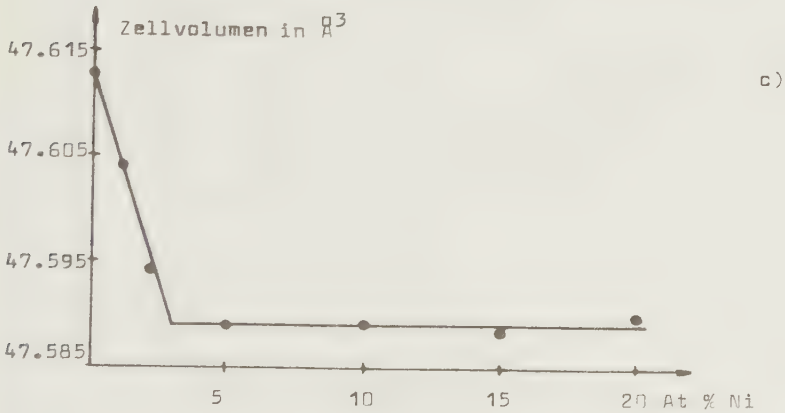
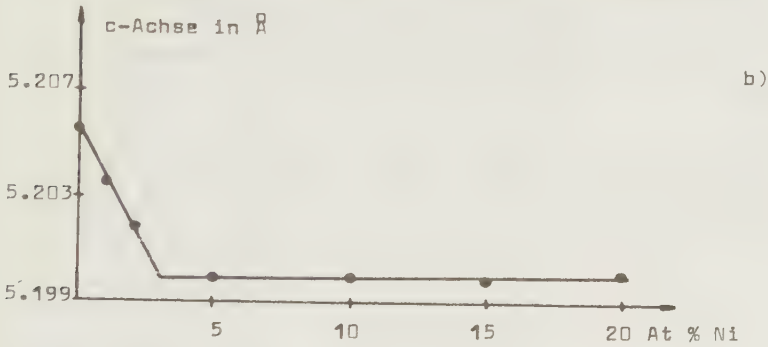
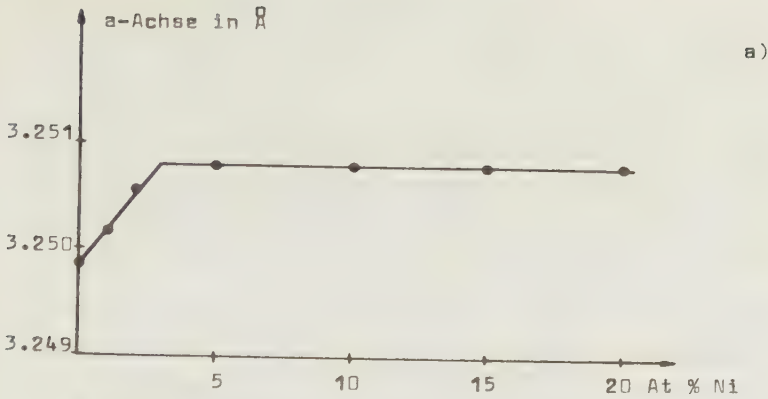
Das System ZnO-NiO wurde in einem Konzentrationsbereich von 1 - 20 At % Nickel untersucht. Tabelle 12 zeigt die Veränderungen der Gitterkonstanten beim Einbau von Nickel in das ZnO-Gitter.

At % Nickel in ZnO	Achsen (Å)		Zellvolumen (Å ³)
	a	c	
0	3.2498	5.2568	47.613
1	3.2502	5.2036	47.604
3	3.2506	5.2009	47.593
5	3.2508	5.1991	47.589
10	3.2508	5.1999	47.589
15	3.2508	5.1998	47.588
20	3.2508	5.2000	47.590

Tabelle 12: Änderung der kristallographischen Achsen und des Zellvolumens mit zunehmender Nickeldotierung

In Abbildung 38 a wird die geringe Aufweitung des ZnO-Gitters in Richtung der a-Achse in Abhängigkeit des Nickelgehaltes deutlich. Durch den relativ kleinen Ionenradius von Ni^{2+} gegenüber Zn^{2+} erfolgt dagegen in Richtung der c-Achse eine starke Kontraktion des Gitters (Abbildung 38 b). Diese führt insgesamt zu einer Verringerung des Zellvolumens mit steigender Nickeldotierung (Abbildung 38 c). Eine Änderung der Gitterkonstanten wird nur bis zu 3 At % Nickel-Einbau festgestellt. Aus den Abbildungen 38 a, 38 b und 38 c läßt sich eine Löslichkeitsgrenze von 3.5 At % Nickel in ZnO ermitteln.

Oberhalb dieser Löslichkeitsgrenze wurden bei 5 At % Nickelgehalt Röntgenreflexe einer zweiten Phase nach-



Abbildungen 38 a-c: Änderungen der kristallographischen Achsen und des Zellvolumens von ZnO mit zunehmender Nickeldotierung

gewiesen. Sie konnten auf Grund der Lage und Intensität eindeutig der Verbindung NiO zugeordnet werden (Abbildung 39). Wie aus Abbildung 39 zu erkennen ist, führt die weitere Nickelzugabe zu einer vermehrten Bildung von NiO. Aus der Darstellung der Zunahme dieser Phase in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration kann ebenfalls eine Löslichkeitsgrenze von 3.5 At % Nickel in ZnO extrapoliert werden (Abbildung 40).

Für das reine NiO selbst ist die Angabe genauer Gitterkonstanten problematisch. Es handelt sich beim NiO um einen typischen Halbleiter, dessen Gitterparameter von der p_{O_2} - Abhängigkeit beeinflusst werden. In Tabelle 13 sind für die einzelnen Dotierungen die Lagen der Reflexe (113) und (012) von NiO aufgeführt.

Dotierung (At %)	d(113) (Å)	d(012) (Å)
20	1.268	2.100
15	1.270	2.108
10	1.270	2.107
5	1.271	2.123
ASTM-Kartei NiO	1.260	2.088

Tabelle 13: d- Werte der Reflexe (113) und (012) der NiO-Phase für die einzelnen zu ZnO zugegebenen Nickelkonzentrationen

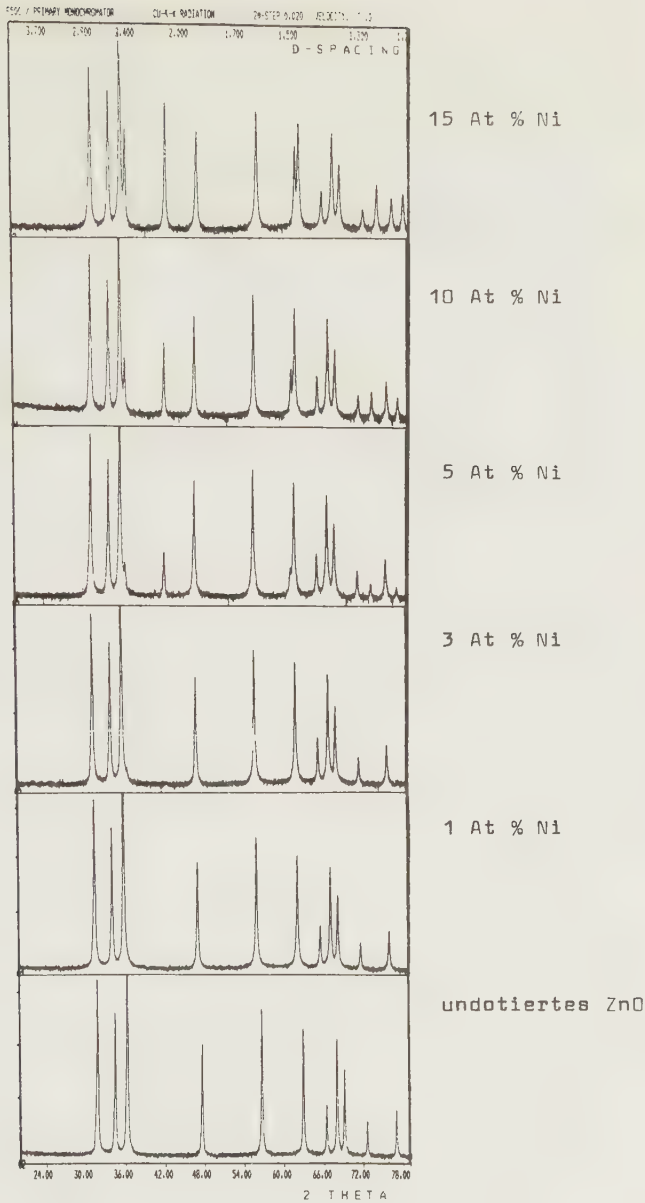


Abbildung 39: Röntgendiffraktometeraufnahmen von Ni-dotierten ZnO-Proben und einer undotierten ZnO-Probe

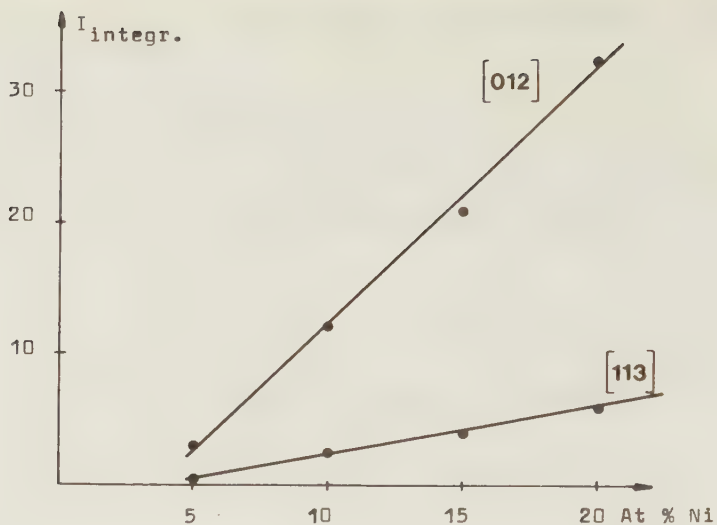
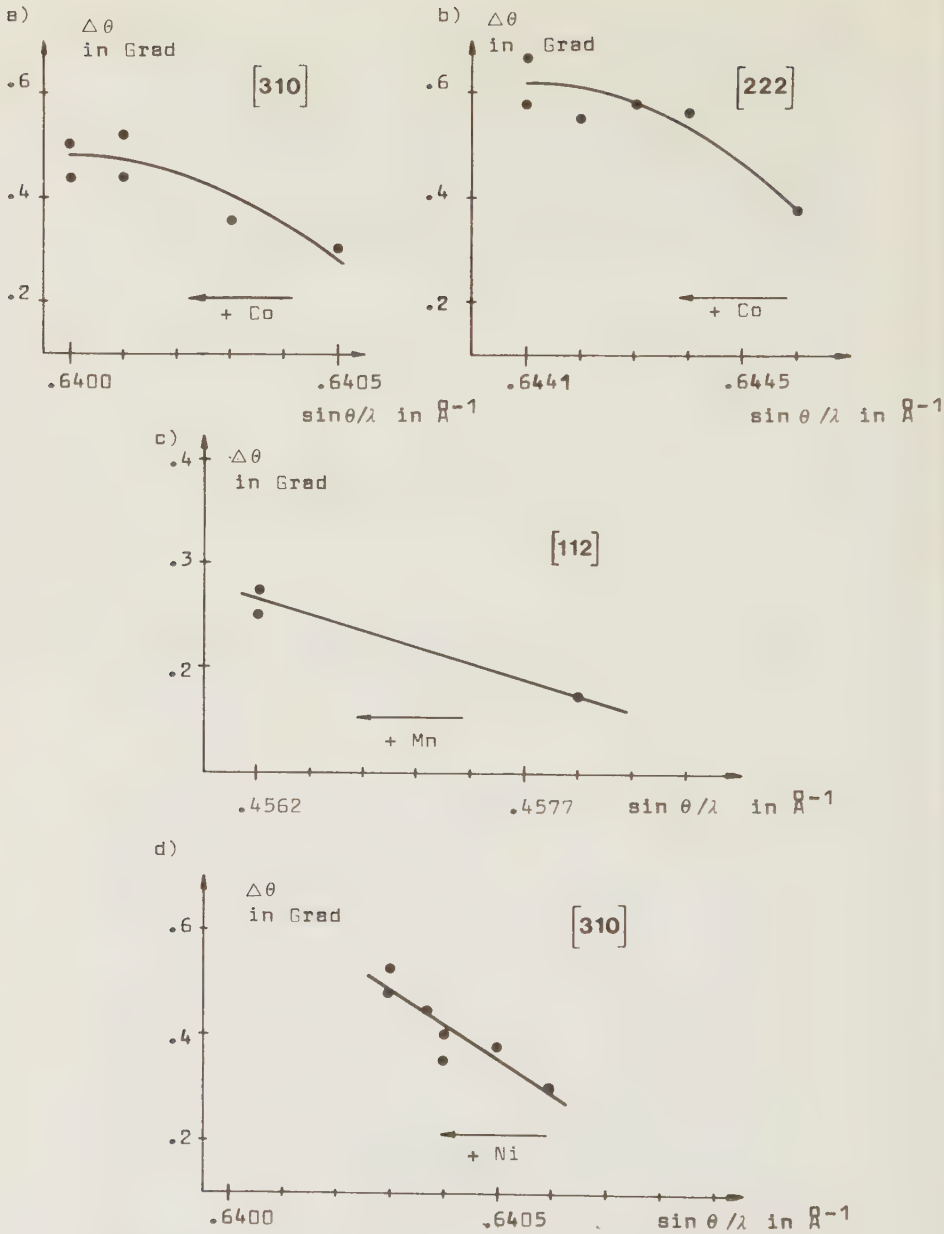


Abbildung 40: Zunahme der integralen Intensitäten der Reflexe (012) und (113) der Phase NiO

Wegen der gegenüber Zn^{2+} unterschiedlichen Ionenradien der zur Dotierung verwendeten Ionen können mit zunehmendem Einbau in das ZnO -Gitter Verspannungen auftreten. Diese könnten sich in einer zunehmenden Linienverbreiterung der ZnO -Reflexe äußern. Wie in den Abbildungen 41 a-d ersichtlich ist, tritt aber keine charakteristische Erhöhung der Halbwertsbreiten auf.



Abbildungen 41 a-d: Darstellungen der Halbwertsbreiten $\Delta\theta$ der Röntgenreflexe von ZnO mit zunehmender Dotierung an Kobalt (a +b), Mangan (c) und Nickel (d).

Das System $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$

In diesem System wurde die Antimonkonzentration über einen Bereich von 0.1 - 5 At % variiert. Es konnte keine Änderung der Gitterkonstanten von ZnO festgestellt werden. Bereits bei der Zugabe von 0.1 At % Antimon ließen sich Röntgeninterferenzen der Spinellphase $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ eindeutig nachweisen. Die Intensität dieser Interferenzen nimmt mit steigender Antimonkonzentration zu (Abbildung 42). Es läßt sich somit annehmen, daß Sb^{3+} im ZnO-Gitter wenn überhaupt, nur in geringen Spuren in Lösung geht.

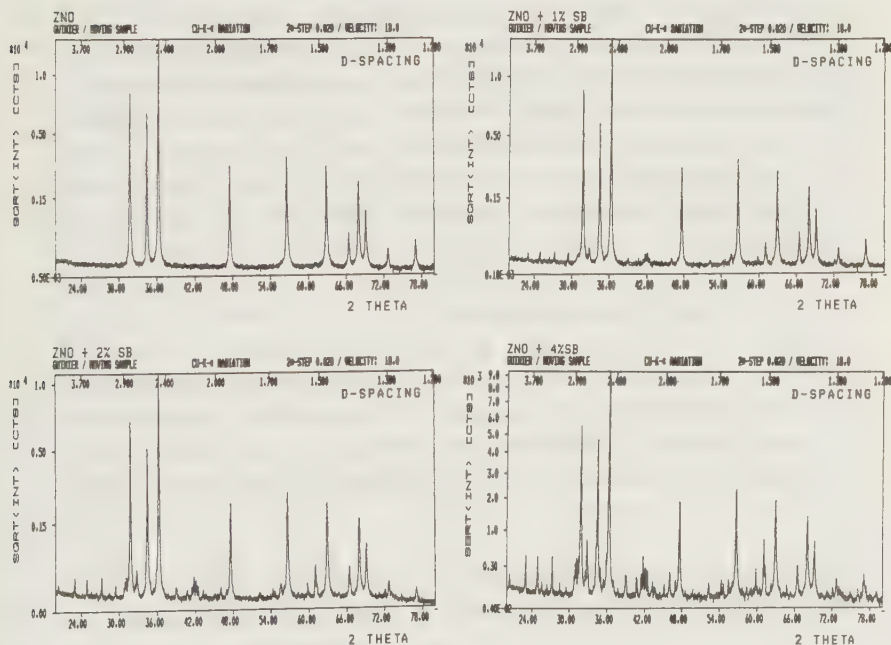


Abbildung 42: Röntgendiffraktometeraufnahmen von Sb-dotierten ZnO-Proben und einer undotierten ZnO-Probe

6. Gefügeausbildung

6.1. Der Verdichtungsprozeß

Im Folgenden wird der Einfluß von Dotierungszusätzen auf den Verdichtungsvorgang von ZnO an Hand des Schwindungsverhaltens charakterisiert. Zunächst wird die Schwindungskinetik von reinem ZnO unter Berücksichtigung der Pulvereigenschaften untersucht.

Da die Triebkraft des Schwindungsprozesses eines Pulveraggregates in dem Bestreben liegt, die Oberflächenenergie zu verringern, muß der Partikelgröße und -verteilung und somit der spezifischen Oberfläche des Pulvers große Bedeutung beigemessen werden. Deshalb wird bereits mit der Rohstoffauswahl bezüglich der Pulvereigenschaften auf das Sinterverhalten Einfluß genommen. In diesem Zusammenhang wurde das Schwindungsverhalten von zwei unterschiedlichen ZnO-Qualitäten untersucht mit der Zielsetzung ein geeignetes Rohstoffpulver für die weiteren Experimente zu ermitteln.

6.1.1. Pulvercharakterisierung

In einer Reihe von Voruntersuchungen wurden zunächst die Pulvereigenschaften der beiden ZnO-Qualitäten beleuchtet. Es handelt sich um feinkörnige, hochreine ZnO-Pulver der Firmen Lohss und Merck, deren Verunreinigungen in Tabelle 14 aufgeführt sind.

Bereits die Messungen der spezifischen Oberfläche in einem AREA-Meter der Firma Ströhlein durch N_2 -Adsorption nach dem BET-Verfahren zeigt deutliche Unterschiede. Die ZnO-Qualität der Firma Lohss besitzt eine 2.4 mal größere spezifische Oberfläche und läßt daher eine höhere "Sinteraktivität" erwarten. Eine signifikantere Aussage über die Pulvercharakteristik gestattet eine Analyse der Partikelgrößenverteilung. Der Begriff "Partikel" umfaßt dabei Kristallite, polykristalline Körner, sowie

Agglomerate, die bei den einzelnen Meßverfahren nicht weiter separiert werden können. Bei einer Korngrößenanalyse in einem Lasergranulometer (CILAS) konnte lediglich gezeigt werden, daß ein hoher Volumenanteil der Pulver Korngrößen unterhalb von $1\text{ }\mu\text{m}$ aufweist und damit das Auflösungsvermögen der Apparatur überschritten wird. Es mußte deshalb auf eine sogenannte Sedimentationszentrifuge zurückgegriffen werden. Dazu wurden die Proben in destilliertem Wasser mit Ultraschall aufgeteilt und zentrifugiert. Dispergiermittel wurden nicht eingesetzt. In Abbildung 42 sind die nach diesem Verfahren ermittelten Ergebnisse dargestellt.

Das ZnO (Lohss) zeigt gegenüber der Qualität von Merck neben der aus den Unterschieden in der BET-Oberfläche zu erwartenden kleineren Korngröße auch eine wesentlich engere Verteilungsbreite. Danach lassen sich für dieses Pulver eine erhöhte Reaktivität und Homogenität bezüglich der sintertechnologischen Aspekte erwarten. Um einen Eindruck über die Pulvermorphologie zu gewinnen wurden diese Untersuchungen durch Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop ergänzt. Aufgrund der hohen Feinkörnigkeit konnte bei der Probenpräparation eine starke Agglomeration nicht vermieden werden. Dennoch läßt sich deutlich der Partikelgrößenunterschied erkennen. Die einzelnen Körner zeigen bei beiden Pulvern eine annähernd globulare Form. Bei dem Präparat von Merck sind jedoch häufiger regelmäßige Kristallformen zu erkennen (Abbildung 43 a und b).

	ZnO (Lohss)	ZnO (Merck)
Verunreinigungen (%)	0.006 PbO 0.006 CdO 0.002 Fe ₂ O ₃ 0.007 S 0.001 Cl	je 0.005 Pb, Cu, Fe 0.001 Ca 0.00005 As 0.001 (Cl) Chlorid 0.01 (SO ₄) Sulfat 0.0005 (PO ₄) Phosphat
Spezifische Oberfläche (m ² /g)	8.8	3.6
Mittlere Korngröße (µm) (Sedimentationszentrifuge)	0.25	0.75
Korngrößenverteilungsbreite (µm) D (75%) - D (25%)	0.3	0.8

Tabelle 14: Pulvereigenschaften zweier unterschiedlicher ZnO-Qualitäten

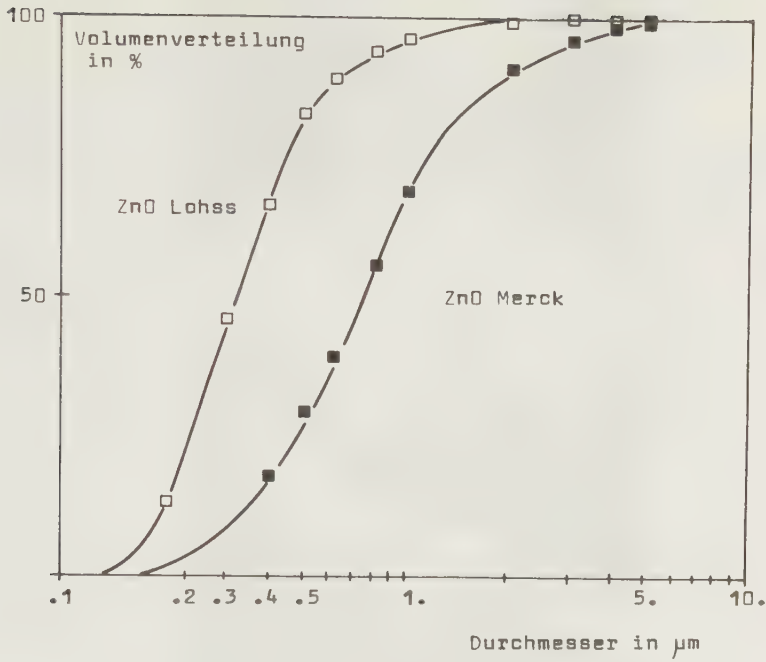
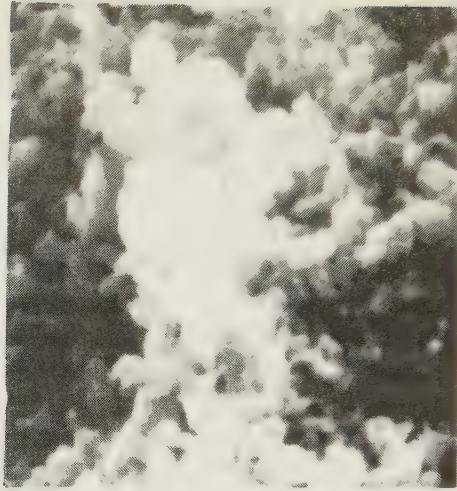


Abbildung 42: Teilchengrößenverteilung zweier verschiedener ZnO-Qualitäten



a)

1 μm



b)

1 μm

Abbildungen 43 a und b: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des ZnO von Lohss (a) und des ZnO von Merck (b)

6.1.2. Schwindungsverhalten von reinem ZnO

In Abbildung 43 ist die Schwindungsdynamik der beiden unterschiedlichen ZnO-Präparate dargestellt. Dabei wurde die Schwindung in % bezogen auf den Ausgangsdurchmesser (16 mm) über der Temperatur aufgetragen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 2 K/Min. Der Verdichtungsprozeß zeigt einen typischen S-förmigen Verlauf. Er setzt bei dem ZnO der Firma Lohss bereits bei 550°C ein und erreicht bei ca 750°C seine maximale Geschwindigkeit. Bei Temperaturen über 950°C wird die Schwindung geringfügig (0.25%/100°C). Ob es sich im Temperaturbereich oberhalb 1200°C noch um eine echte Schwindung handelt ist fraglich, da hier bereits eine merkliche Verdampfung des ZnO eintritt. Bei dem Präparat von Merck ist der Schwindungsverlauf ähnlich aber im Mittel um ca 50°C nach höheren Temperaturen verschoben. Dies ist aus dem annähernd parallelen Kurvenverlauf zwischen 5 und 15 % Schwindung deutlich zu erkennen. Bei Temperaturen oberhalb 1150°C beträgt die Schwindung noch 0.3 % / 100°C. Der weniger flache Verlauf gegenüber dem ZnO von Lohss deutet darauf hin, daß die Prozesse in diesem Temperaturbereich nicht nur von der ZnO-Verdampfung bestimmt werden.

Wegen der in Abbildung 43 nachgewiesenen höheren Sinteraktivität des ZnO der Firma Lohss wurden alle weiteren Untersuchungen mit diesem Präparat durchgeführt.

Um die Kinetik des Verdichtungsprozesses näher zu untersuchen, wurden Schwindungsisothermen zwischen 650°C und 850°C im Abstand von jeweils 50°C aufgenommen. Diese Isothermen sind in Abbildung 44 im doppel-logarithmischen Maßstab wiedergegeben. Die Ergebnisse der Abbildung 43 und der Abbildung 44 sind nicht direkt miteinander vergleichbar, weil für das Studium der Schwindungskinetik die Proben jeweils zum Zeitpunkt $t = 0$ -x mit einer Geschwindigkeit von 6 K/Min aufgeheizt und die Schwindungszeit erst von dem Zeitpunkt gerechnet wurde, zu dem die gewünschte Temperatur erreicht war.

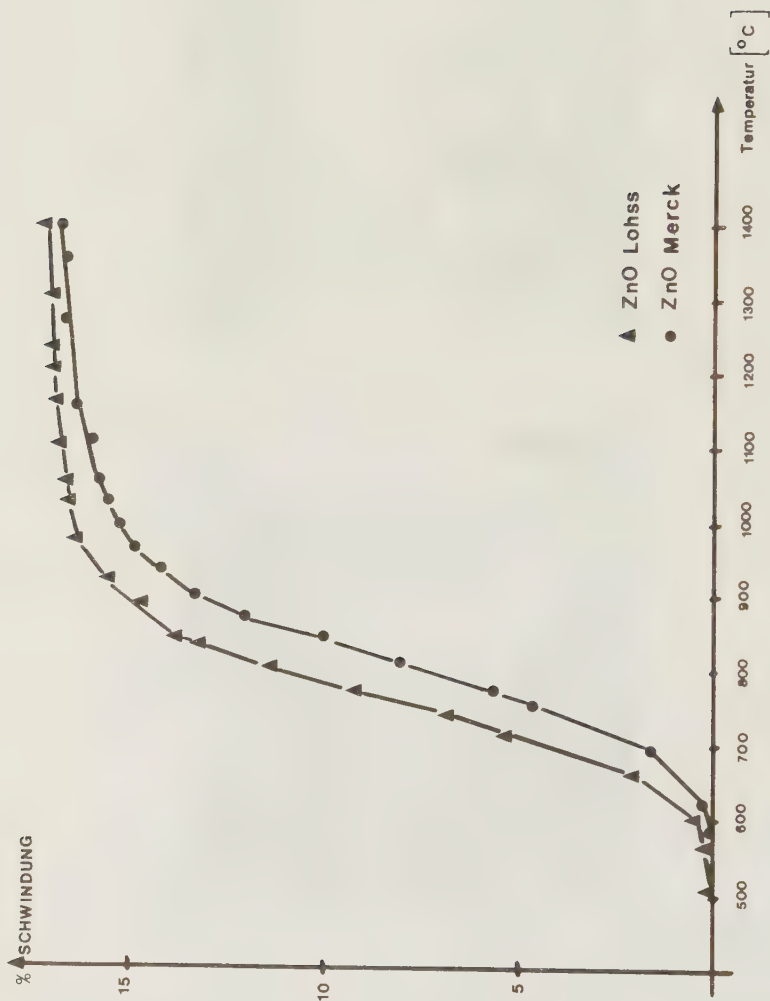


Abbildung 43: Schwindungsverhalten zweier unterschiedlicher ZnO-Qualitäten in Abhängigkeit von der Temperatur

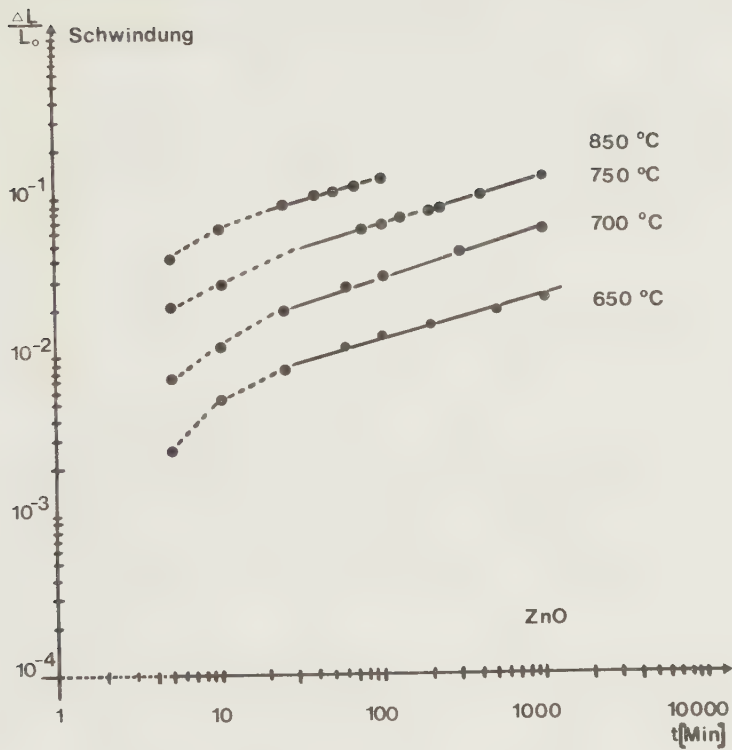


Abbildung 44: Schwindungsisothermen für undotiertes ZnO

Dies bedeutet, daß die Vorerhitzungsdauer natürlich unterschiedlich war. Man darf daher die Meßwerte erst nach einer gewissen Temperdauer quantitativ auswerten. Die Meßkurven sind dementsprechend in einen gestrichelten und einen ausgezogenen Bereich unterteilt. Im ausgezogenen Bereich verläuft die Schwindung mit der Zeit linear. Die Steigungen dieser linearen Kurvenabschnitte entsprechen dem Zeitexponenten m aus der von Johnson und Cutler (7) abgeleiteten Gleichung (2) (Kapitel 3.1):

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{K' \gamma a^3 \delta^3}{k T r^p} \right)^m t^m = \left(\frac{K' D^3}{T} \right)^m t^m \quad (2)$$

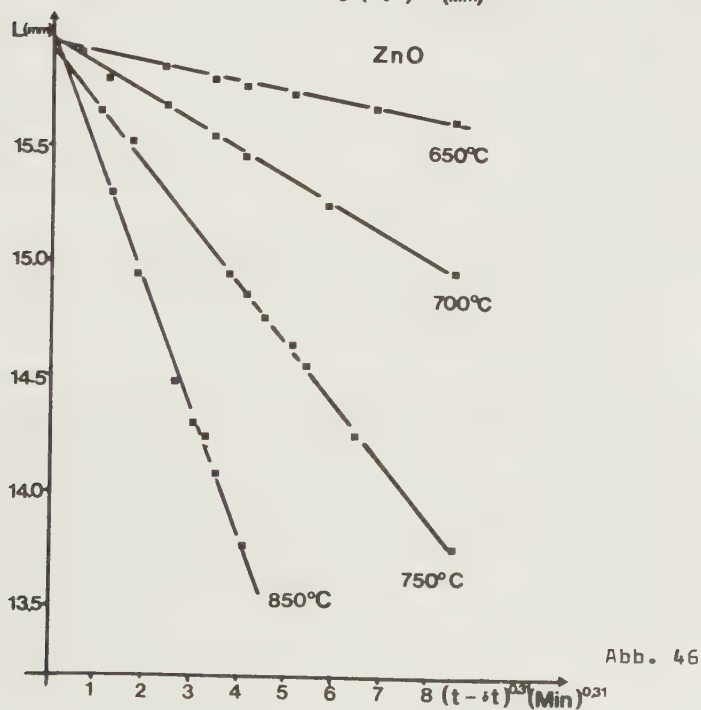
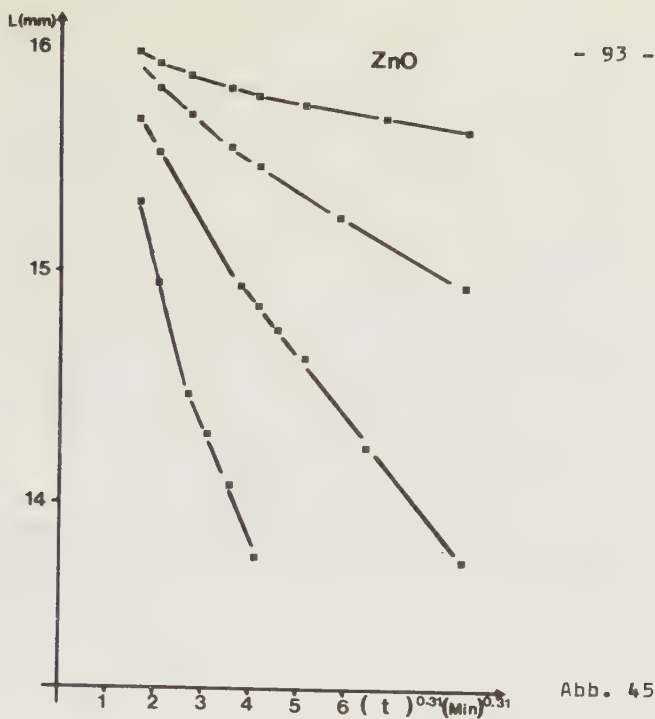
bzw.

$$\log \frac{\Delta L}{L_0} = m \log \left(\frac{K' D^3}{T} \right) + m \log t \quad (24)$$

Im gestrichelten Kurvenbereich sind die Randbedingungen für die quantitative Auswertung ungünstiger. Hier darf man K' nicht als Konstante ansetzen, weil die feinsten Teilchen wegen ihrer extrem hohen Sinteraktivität bis zu diesem Zeitpunkt bereits wesentlich verändert sein können.

Um den einfach auswertbaren Bereich zu tieferen Temperaturen ausweiten zu können, müßte man eine experimentelle Anordnung verwenden, in welcher die Probe jeweils in einen auf die gewünschte Temperatur vorgeheizten Ofen hoher Wärmekapazität eingeschoben wird. Bei einer solchen Versuchsanordnung könnte man den Beitrag der Anlaufreaktionen signifikant verkleinern.

Man kann aber auch die vorliegenden Ergebnisse detaillierter auswerten. Dazu wurde in Abbildung 45 die Probenlänge L als Funktion der Zeit $(t)^m$ aufgetragen. In jedem Punkt dieser Kurven erfolgt daraufhin eine empirische



Abbildungen 45 - 46: Durchführung einer Zeitkorrektur zur Linearisierung der Schwindungsisothermen aus Abb. 44

Korrektur δt , bis Geraden erhalten werden. Diese Korrektur ist in Abbildung 46 in Form der Darstellung von L gegen $(t - \delta t)^{0.31}$ durchgeführt. Dadurch wird der erwünschte, lineare Zusammenhang hergestellt. Für den zeitlichen Nullpunkt ($t - \delta t = 0$) wird allerdings die ursprüngliche Länge L_0 von 16 mm nicht erreicht. Es ist somit nach Johnson und Cutler eine Längenkorrektur δL notwendig, die sich aus dieser Differenz ergibt. In Tabelle 15 sind die einzelnen Korrekturen zusammengestellt. Sie umfassen die Schwindungsvorgänge, die zu einem besseren Kontakt der Partikel führen. In diesen Deltawerten sind aber auch alle Meßfehler mitkorrigiert, so daß die Absolutbeträge nicht sinnvoll näher ausgewertet werden können. Dies betrifft vor allem die Längenkorrekturen, nicht so sehr die Zeitkorrekturen.

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	δL (mm)	δt (Min)
650	0.06	9
700	0.04	8.5
750	0.09	5
850	0.04	3

Tabelle 15: Längen- und Zeitkorrekturen zur
Linearisierung der Schwindungsisothermen
aus Abbildung 44

Diese Linearisierung der gemessenen Schwindungsisothermen führt zu einer Darstellung, in der $\Delta L / (L_0 - \delta L)$ gegen $(t - \delta t)^{0.31}$ eine exakte Gerade ergibt (Abbildung 47). Die Steigungen n dieser Geraden stellen gemäß Gleichung 2 den Proportionalitätsfaktor der Schwindungsbeziehung dar, der in Näherung als Geschwindigkeitskonstante K_1 betrachtet werden kann.

$$n = \left(\frac{K_1 D^0}{T} \right)^{0.31} = K_1^{0.31} \quad (25)$$

Aus der Arrheniusbeziehung und Gleichung 25 läßt sich damit eine Aktivierungsenergie für den Diffusionsmechanismus des Schwindungsprozesses ermitteln. Es gilt:

$$K_1 = K_0 \exp (-E_a/RT) \quad (26)$$

und somit

$$1/(0.31) \log n = \log K_0 - E_a/(2.303 RT) \quad (27)$$

Abbildung 48 zeigt diese Darstellung, bei der $1/(0.31)\log n$ gegen $1/T$ aufgetragen wurde. Aus der Steigung dieser Geraden ergibt sich für den Schwindungsprozeß von reinem ZnO eine Aktivierungsenergie von 376 ± 30 KJ/Mol.

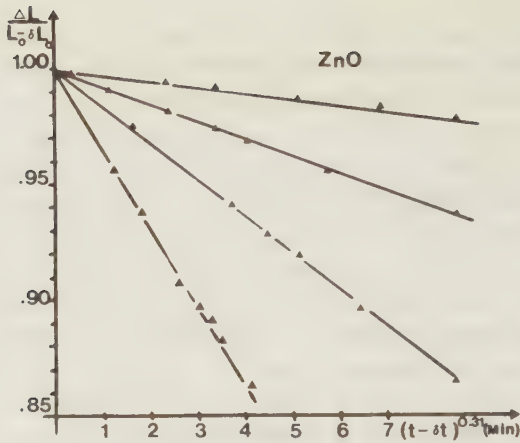


Abbildung 47: Durchführung einer Längenkorrektur zur Linearisierung der Schwindungsisothermen aus Abb. 44

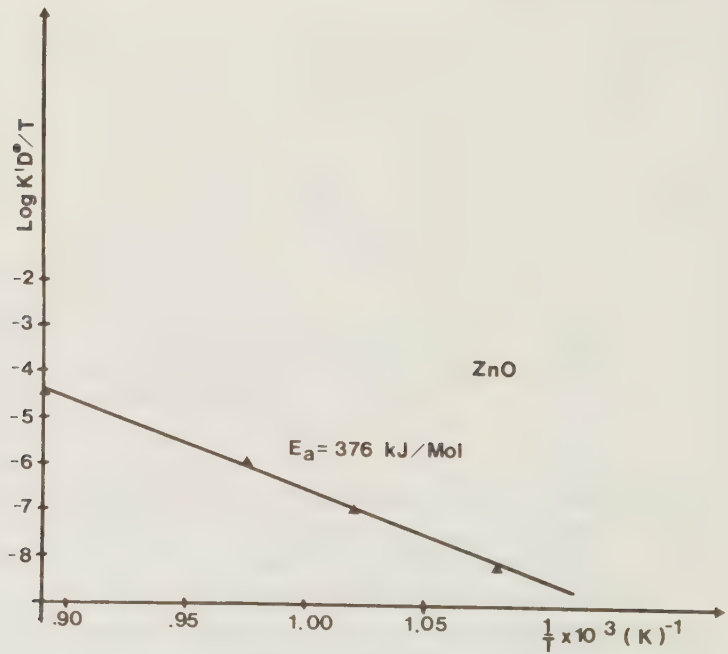


Abbildung 48: Arrheniusdarstellung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der Schwindung von ZnO

6.1.3 Einfluß von Dotierungen auf das Schwindungsverhalten von ZnO

An Hand der Veränderungen der Einsatztemperatur des Schwindungsintervalls und der Schwindungskinetik gegenüber reinem ZnO soll die Wirkung der einzelnen Dotierungszusätze auf den Schwindungsprozeß beschrieben werden. Abbildung 49 zeigt die Temperaturabhängigkeit der linearen Schwindung der dotierten ZnO-Präparate im Vergleich zu reinem ZnO. Für alle untersuchten Dotierungskomponenten (Bi, Pr, Mn, Co) setzt die Schwindung erst bei höheren Temperaturen ein. Mit Praseodym und Wismut verläuft der eigentliche Schwindungsprozeß rascher als bei reinem ZnO. Mit Mangan ist gegenüber reinem ZnO nur eine geringfügige Verzögerung, mit Kobalt dagegen eine starke Verzögerung zu beobachten. In allen Fällen werden jedoch Enddichten von 96-98 % der theoretischen Dichte erreicht. Die Stoffsysteme werden nachfolgend einzeln beschrieben.

Wismut als Dotierungskomponente (1 At % Wismut zugeben als Bi_2O_3)

Bei Gegenwart von Wismut beginnt die Schwindung erst bei 750°C . Anschließend verdichtet sich das Präparat in einem so hohen Maße, daß bereits bei 1000°C die Enddichte erreicht ist. Nach DTA-Untersuchungen dieses Systems tritt bei ca 750°C ein Schmelzprozeß auf. Diese Schmelzphase ermöglicht ein relativ schnelles Fortschreiten der Schwindung durch die auftretenden Kapillarkräfte; gleichzeitig wird der Stofftransport in der Schmelze erhöht.

Für die Bestimmung der Schwindungskinetik wurde aus diesem Grunde die theoretische Beziehung nach Kingery (5) (Kapitel 3.2) herangezogen. In Übereinstimmung mit dieser Theorie ergibt sich aus der Auftragung von $\Delta L/L_0$ gegen t im logarithmischen Maßstab ein Zeit-

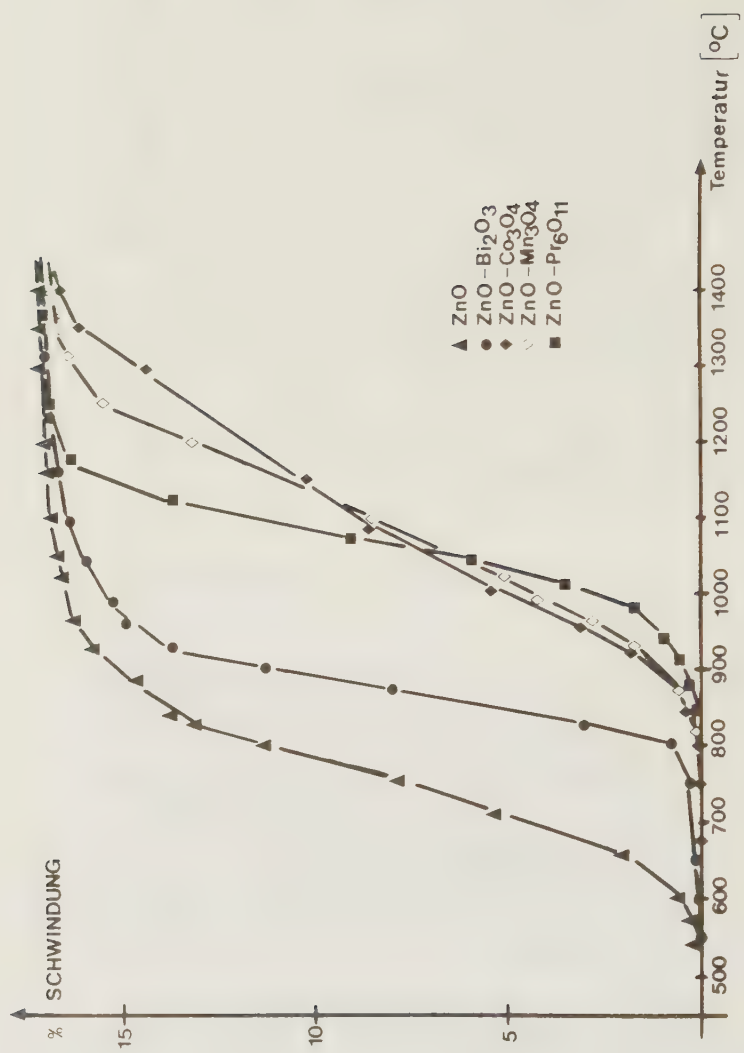


Abbildung 49: Temperaturabhängigkeit der Schwindung dotierter ZnO-Präparate

exponent von 0.33 (Abbildung 50). Die Schwindungs-
isotherme für 700°C in Abbildung 50 muß getrennt
betrachtet werden, da hier noch keine flüssige Phase
auftritt und der Schwindungsvorgang erst bei 750°C
in vollem Maße abläuft. Eine Auswertung nach dem
Näherungsverfahren von Hüttig (22), das in Kapitel 6.2
genauer beschrieben wird, ergibt eine Aktivierungsenergie
von 837 ± 30 KJ/Mol (Abbildung 53).

Dieser Wert hat allerdings nur eine sehr geringe Genauig-
keit, weil für den Arrheniusplot nur zwei unmittelbare
Meßwerte und ein extrapolierte Wert zur Verfügung
stehen. Dabei müssen Werte nach 10 Minuten, ca 100 Min
und mehr als 1000 Min Schwindungsdauer miteinander
kombiniert werden.

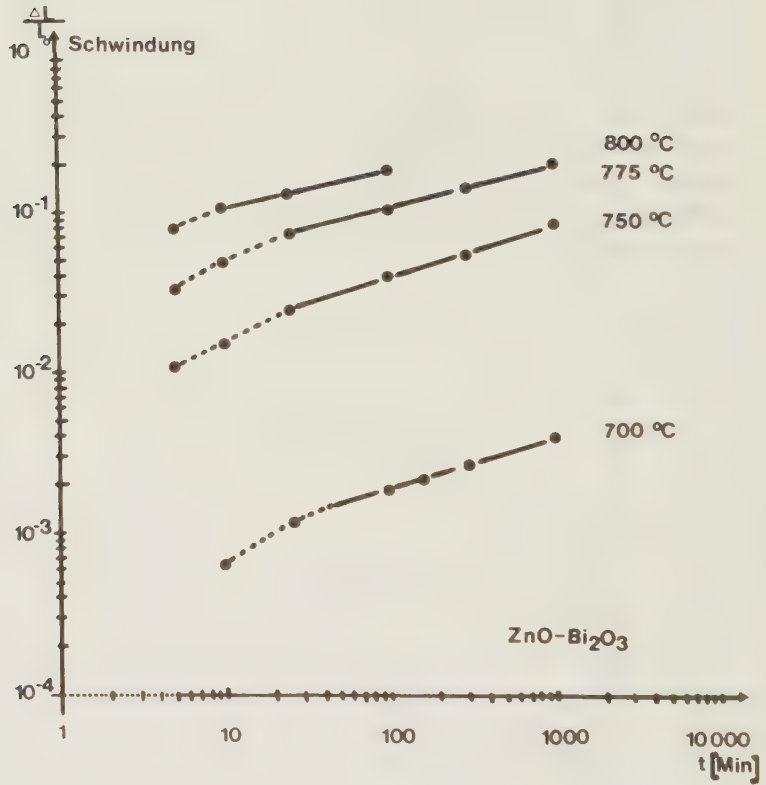


Abbildung 50: Schwindungsisothermen Bi-dotierter ZnO-Proben

Praseodym als Dotierungskomponente (1 At % Praseodym zugegeben als Pr_6O_{11})

Durch die Zugabe von Praseodym setzt die Schwindung erst bei ca 900°C meßbar ein und erreicht bei ca 1150°C ihren Endpunkt (Abbildung 49). Da mit keiner flüssigen Phase in diesem Verdichtungsintervall zu rechnen ist, wurde die Schwindungskinetik wieder, wie für reines ZnO ausführlich dargestellt, nach der Theorie von Johnson und Cutler ermittelt. Es wurde ein Schwindungsexponent von 0.31 und eine Aktivierungsenergie von $470 \pm 30 \text{ kJ/Mol}$ errechnet (Abbildungen 51,53)

Mangan und Kobalt als Dotierungskomponenten (jeweils 1 At % zugegeben als Mn_3O_3 und Co_3O_4)

In beiden Systemen setzt der Schwindungsprozeß bei ca 850°C ein. Die Schwindungskurven verlaufen beide flacher, d. h. das Verdichtungsintervall ist deutlich größer. Die Schwindung kommt erst bei 1300°C (Mangan) bzw. 1350°C (Kobalt) zum Stillstand (Abbildung 49). Nach Johnson und Cutler wurde lediglich für den Fall der Mangandotierung die Kinetik ausgewertet. Aus Abbildung 52 wurde der Zeitexponent 0.31 ermittelt. Die Arrheniusdarstellung lieferte einen Wert von $386 \pm 30 \text{ kJ/Mol}$ für die Aktivierungsenergie der manganhaltigen Probe (Abbildung 53).

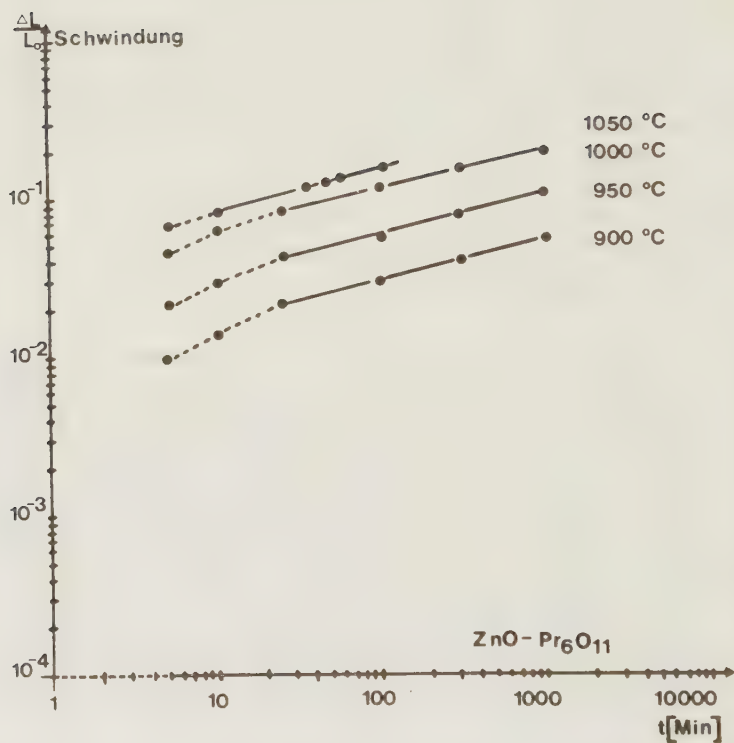


Abbildung 51: Schwindungsisothermen Pr-dotierter ZnO-Proben

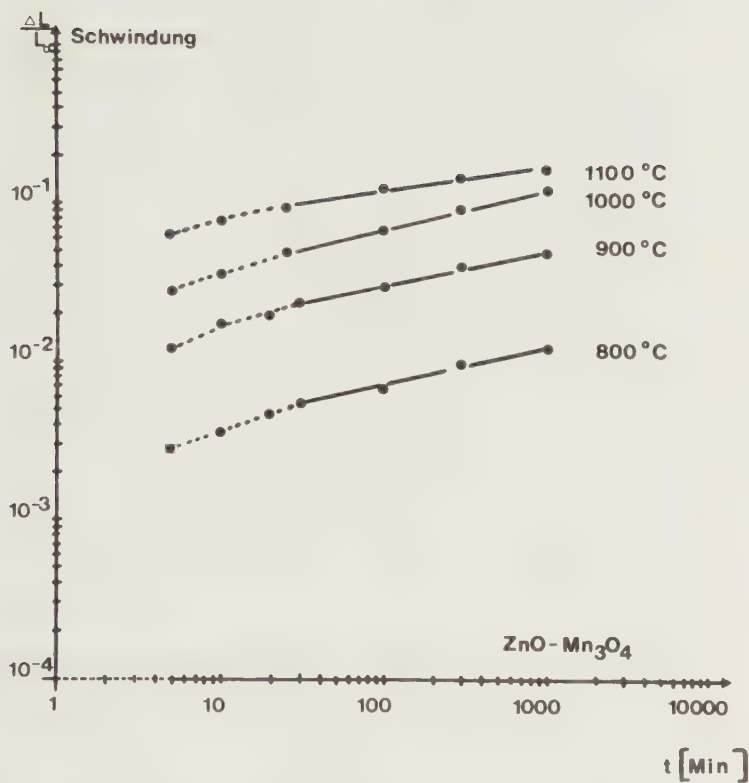


Abbildung 52: Schwindungsisothermen Mn-dotierter ZnO-Proben

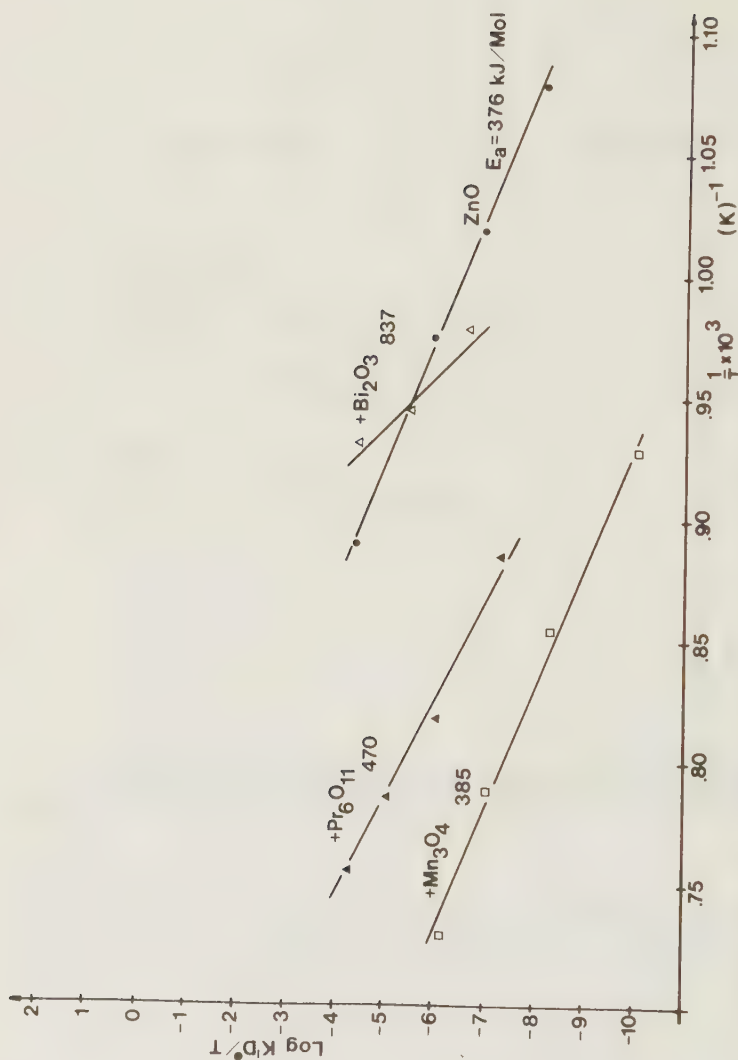


Abbildung 53: Arrheniusdarstellung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der Schwindung dotierter ZnO-Präparate

6.1.4 Diskussion der Schwindungsergebnisse

Bei der Auswertung der Schwindungsdaten von reinem ZnO , werden nach der Korrektur der Schwindungsisothermen die von der Theorie geforderten Beziehungen mit nur geringfügigen Abweichungen erhalten. Diese gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt, daß das Schwindungsmodell von Johnson und Cutler in der Lage ist, den Verdichtungsprozeß dieses Systems zu beschreiben. Für den Zeitexponenten des Schwindungsgesetzes ergibt sich ein Wert von 0.31, der einem Mechanismus durch Korngrenzendiffusion bei vorwiegend isometrischen Teilchen entspricht. Lediglich im Anfangsstadium des Schwindungsvorganges muß ein veränderter Mechanismus (z. B. durch Oberflächendiffusion) vorliegen, der die Bildung von Korngrenzen ermöglicht. Der Korngrenzendiffusionskoeffizient D^* ist als proportional zum Geschwindigkeitskoeffizienten K_1 der Schwindung anzusehen. K_1 wird zwar von weiteren physikalisch-chemischen Größen bestimmt, deren absolute Größe unbekannt ist, die jedoch eine geringe Abhängigkeit von Temperatur und Sinterverlauf aufweisen sollten. Da ZnO eine hohe Eigenfehlstellenbildung aufweist, läßt sich annehmen, daß auch die Korngrenzendiffusion mit einer gemessenen Aktivierungsenergie von 376 kJ/Mol eng mit der Fehlstellenkonzentration im gestörten Korngrenzenbereich verbunden ist.

Die Zugabe von Dotierungsoxiden hat eine Veränderung des Schwindungsverhaltens zur Folge. Prinzipiell sind folgende Ursachen dafür verantwortlich zu machen:

- 1) Beeinflussung der Triebkraft, d. h. der energetischen Verhältnisse der Kornoberfläche (Oberflächenenergie).
- 2) Veränderung des Stofftransportes, d. h. des Diffusionsmechanismus einschließlich Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergie.

Dies wirkt sich sowohl auf den Einsatzpunkt und die Breite des Schwindungsintervalls, als auch auf den Zeitexponenten n und den Geschwindigkeitskoeffizienten K_1 der verwendeten Schwindungskinetik aus. Bei einer Dotierung mit Mangan und Kobalt ergeben sich nahezu gleiche Schwindungskurven und für Mangan die zu reinem ZnO analoge kinetische Beziehung und der gleiche Zeitexponent. Die gemessene Aktivierungsenergie ist im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der des reinen ZnO identisch. Der Geschwindigkeitskoeffizient K_1 und damit der Korngrenzendiffusionskoeffizient D^* sind gegenüber ZnO erniedrigt. Dies erklärt im Zusammenhang mit der Löslichkeit des Mn und Co bei ca 900°C im ZnO-Gitter den gegenüber ZnO um 350°C erhöhten Einsatzpunkt der Schwindung. Obwohl sowohl Mangan als auch Kobalt als zweiwertige Kationen im ZnO-Gitter nachgewiesen wurden, sind im ungeordneten Korngrenzenbereich auch davon abweichende Oxidationsstufen denkbar, die das Fehlstellengleichgewicht und damit die Korngrenzendiffusion beeinflussen können.

Komplizierter sind die Verhältnisse bei Dotierung mit dem im ZnO unlöslichen Praseodym. Zwar bleibt der Korngrenzendiffusionsmechanismus erhalten und ergibt sich für die Einsatztemperatur der Schwindung ein sehr ähnlicher Wert wie bei der Kobalt- bzw. Mangandotierung, jedoch findet man bei diesem System eine deutlich erhöhte Aktivierungsenergie E_a . Die Größe des Geschwindigkeitskoeffizienten liegt zwischen der von reinem ZnO und der von Mn-dotiertem ZnO. Die Wirkung des Praseodym wird eng mit der fortschreitenden Reduktion des Pr_6^{011} unter Sauerstoffabgabe verbunden sein. Die lokalen Veränderungen des Eigenfehlstellengleichgewichts durch Sauerstoffpartialdruckunterschiede im Sinterkörper während des Schwindungsvorganges können somit die beobachtete Erhöhung der Aktivierungsenergie bedingen.

Im Falle einer Dotierung mit Wismutoxid liegt auf Grund der Bildung einer Schmelzphase bei 750°C ein Schwindungsmechanismus unter Beteiligung einer flüssigen Phase vor.

Hierfür leitete Kingery eine kinetische Beziehung ab, die die Diffusion durch die flüssige Phase als geschwindigkeitsbestimmend ansieht mit einem Zeitexponenten $1/3$ (0.33). Mit dieser Beziehung läßt sich das Schwindungsverhalten von Bi-dotiertem ZnO beschreiben. Der Geschwindigkeitskoeffizient nimmt mit der Temperatur rasch zu und übersteigt den für reines ZnO. Dies ist auf die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in der flüssigen Phase zurückzuführen. Die stark erhöhte Aktivierungsenergie gegenüber allen anderen Dotierungen kann letztlich nur schwer verstanden werden. Möglicherweise stellt sie eine Verknüpfung der einzelnen Aktivierungsenergien für den Lösungsvorgang, den Diffusionsprozeß und die Keimbildung beim Kristallisationsprozeß, die Teilschritte des Gesamtvorganges sind, dar.

6.2 Kornwachstum

Die Ermittlung der Kornwachstumskinetik liefert eine quantitative Beschreibung des Wachstumsvorganges. Mit gewissen Einschränkungen kann man daraus auch Aussagen über den wirksamen Mechanismus treffen. Wie bereits in Kapitel 3.3 dargestellt, gilt für die Kinetik des Kornwachstums das allgemeine Zeitgesetz:

$$\bar{D}^n - \bar{D}_0^n = K t \quad (14)$$

$\bar{D}$ = mittlerer Korndurchmesser, t = Zeit

$\bar{D}_0$ = mittlerer Korndurchmesser bei $t = 0$

Der Wachstumsexponent n beschreibt die Art des vorliegenden Kornwachstumsmechanismus. Der Proportionalitätsfaktor K stellt einen für den jeweiligen Sintermechanismus charakteristischen Geschwindigkeitskoeffizienten dar, in dem der Diffusionskoeffizient für den jeweiligen Prozeß enthalten ist. Mit der Annahme daß die Korngröße $\bar{D}_0$ zur Zeit $t = 0$ vernachlässigbar klein gegenüber der nach der Temperaturbehandlung ist, kann eine Vereinfachung des Wachstumsgesetzes erfolgen:

Für $\bar{D}_0 \ll \bar{D}$

$$\bar{D}^n = K t \quad (19)$$

Durch Logarithmieren wird die Geradengleichung erhalten:

$$\log \bar{D} = \frac{1}{n} \log K + \frac{1}{n} \log t \quad (28)$$

Die doppel-logarithmische Darstellung von $\bar{D}$ gegen t enthält nach Gleichung 28 als Steigung der Kornwachstumsisothermen den Faktor $1/n$. Dazu muß jedoch kritisch

bemerkt werden, daß die Bedingung $\bar{D}_0 \ll \bar{D}$ nicht streng eingehalten werden kann. Es läßt sich aber an Hand der Linearität der nach Gleichung 28 ermittelten Kurven der Vertrauensbereich der $\bar{D}_0$ -Vernachlässigung überprüfen. In jedem Fall sollte diese Auswertemethode lediglich der Meßwertdarstellung und der näherungsweise Berechnung des Wachstumsexponenten n dienen.

Die Aktivierungsenergie für den Kornwachstumsprozeß wird auch hier wieder aus der Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten K unter Verwendung der Arrheniusbeziehung (26) berechnet. Der Geschwindigkeitskoeffizient K kann aus dem Achsenabschnitt der Wachstumsisothermen nach Gleichung 28 extrapoliert werden. Nach Hüttig (22) gestattet eine Näherungsmethode der Bestimmung von K ebenso die Berechnung der Aktivierungsenergie. Unter der Annahme, daß der Geschwindigkeitskoeffizient K für eine gegebene Kornwachstumsrate bei konstanter Temperatur proportional zur reziproken Zeit ist, um eine konstante Korngröße zu erreichen, gilt:

$$K \sim \frac{1}{t'} \quad (29)$$

t' entspricht der Zeit zum Erreichen der Korngröße $\bar{D}$
 $\bar{D} = \text{Konstant}$

Diese Beziehung läßt sich durch Gleichsetzen der Gleichungen 19 und 26 wie folgt ableiten:

$$\frac{\bar{D}^n}{t} = K_0 \exp - (E_a/RT) \quad (30)$$

Durch Logarithmieren ergibt sich:

$$\ln \frac{1}{t} = \underbrace{(\ln K_0 - n \ln \bar{D})}_C - E_a/RT \quad (31)$$

Unter der Voraussetzung, daß K_0 unabhängig von t und T ist und für $\bar{D}$ ein konstanter Wert gewählt wird, gilt:

$$\log \frac{1}{t} = C - E_a / (2.303 RT) \quad (32)$$

Im folgenden wird der Wachstumsexponent n aus der doppel-logarithmischen Darstellung von $\bar{D}$ gegen t ermittelt. Die Aktivierungsenergie E_a wird mit Hilfe der Beziehung 32 aus der Arrheniusdarstellung der reziproken Zeit, bei der das Kornwachstum eine konstante Korngröße erreicht hat, gegen $1/T$ berechnet. Der Einfluß der einzelnen Dotierungen auf den Geschwindigkeitskoeffizienten wird durch einen Vergleich der Zeit t' bei gleichbleibender Temperatur erfolgen.

6.2.1 Untersuchungen zum Kornwachstum von reinem ZnO

Das Kornwachstum von reinem ZnO wurde bereits in der Literatur (23-25) vielfach untersucht, jedoch streuen die Ergebnisse, insbesondere die gemessenen Aktivierungsenergien über einen Bereich von 212 - 410 kJ/mol. Da diese Diskrepanzen vermutlich auf unterschiedliche Rohstoffqualitäten und präparative Parameter zurückzuführen sind, wurde in der vorliegenden Arbeit zunächst das Kornwachstum von reinem ZnO nochmals als Referenz für die folgenden Sinterexperimente über einen Temperaturbereich von 900-1400°C unter verschiedenen Atmosphären untersucht.

Abbildung 54 zeigt ein charakteristisches Gefüge einer undotierten ZnO-Keramik. Es zeichnet sich durch seine Homogenität bezüglich Korngröße und Form aus, sowie durch seine hohe Dichte (ca 98 % der theoretischen Dichte). Die Poren befinden sich im wesentlichen an den Korngrenzen, besonders häufig in Korngrenzzwicken.

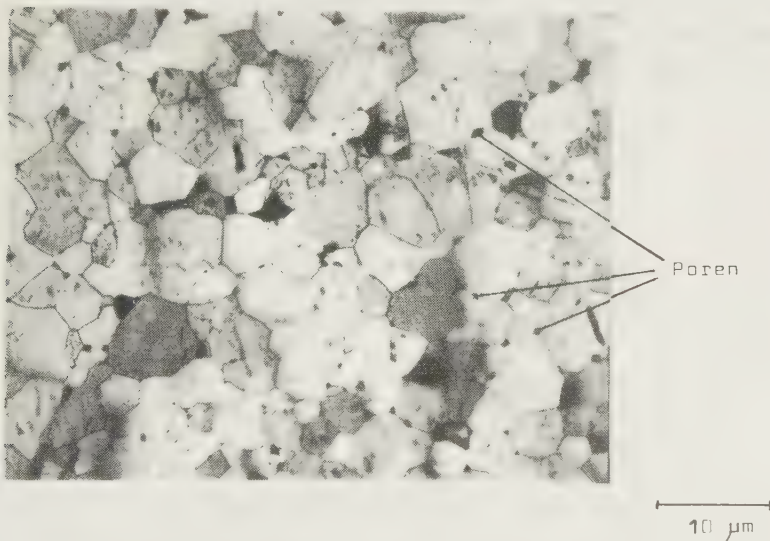
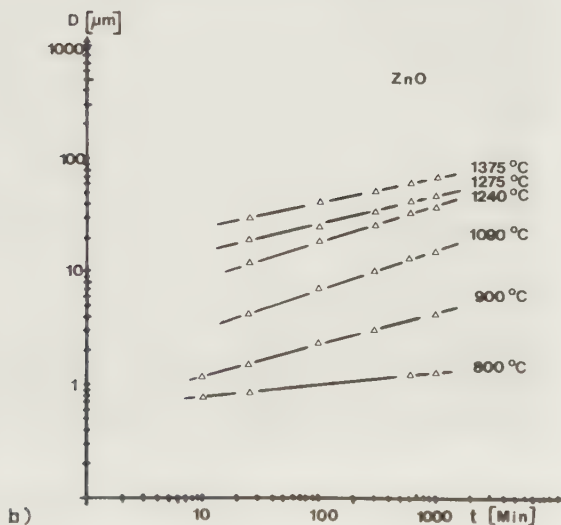
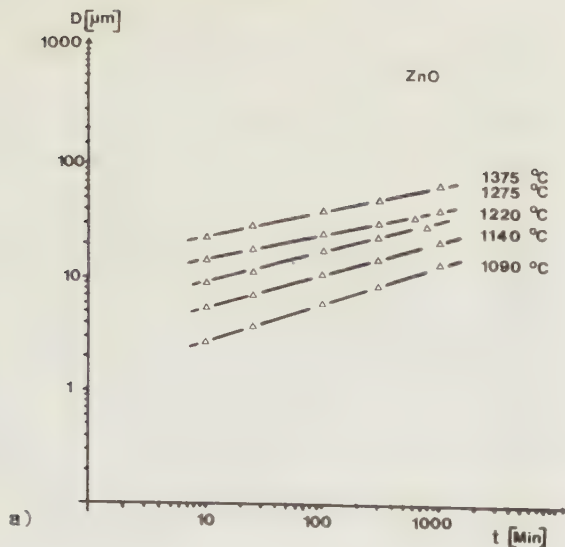


Abbildung 54: Gefügebild einer undotierten ZnO-Keramik, die bei 1100°C 500 Min gesintert wurde

Die aus solchen Gefügebildern berechnete mittlere Korngröße ist in Abhängigkeit von der Sinterdauer für die Sinterungen an Luft, Stickstoff und Sauerstoff in den Abbildungen 55 a-c aufgetragen. Aus diesen doppellogarithmischen Darstellungen läßt sich ein Exponent $n = 3$ für das Wachstumsgesetz (19) über die Steigung der Kurven ermitteln. Mit zunehmenden p_{O_2} ergibt sich eine geringfügige Abnahme des mittleren O_2 Korndurchmessers.

Dies wird in der Arrheniusdarstellung der durch das Näherungsverfahren nach Hüttig bestimmten Geschwindigkeitskonstanten verdeutlicht (Abbildung 56). Für den niedrigsten Sauerstoffpartialdruck ($= 10^{-4}$ bar) wurde eine Aktivierungsenergie von 344 ± 30 KJ/Mol ermittelt, die bei $p_{O_2} = 1$ bar auf einen Wert von 393 ± 30 KJ/Mol ansteigt.² Die gemessenen Differenzen zwischen den Aktivierungsenergien sind sehr gering und liegen teilweise im Bereich der Meßgenauigkeit von ± 30 KJ/Mol, zeigen jedoch in ihrer Tendenz deutlich die Abhängigkeit des Kornwachstums von dem Sauerstoffpartialdruck. Mit zunehmenden p_{O_2} wird das Kornwachstum gehemmt und die Aktivierungsenergie steigt an.



Abbildungen 55 a-b: Kornwachstumsisothermen für reines
 ZnO bei $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$ (a) und $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ bar}$ (b)

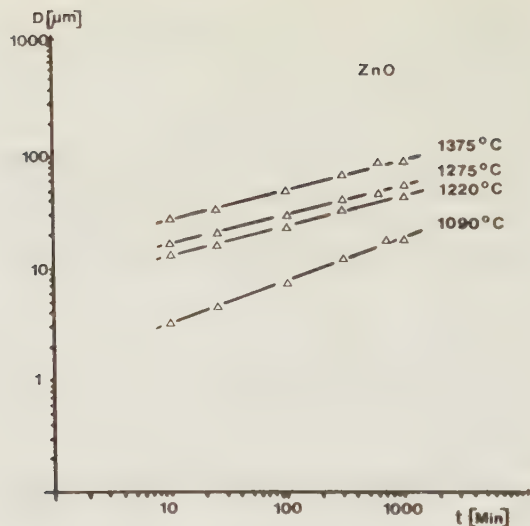


Abbildung 55 c: Kornwachstumsisothermen für reines ZnO
bei $p_{O_2} = 10^{-4}$ bar

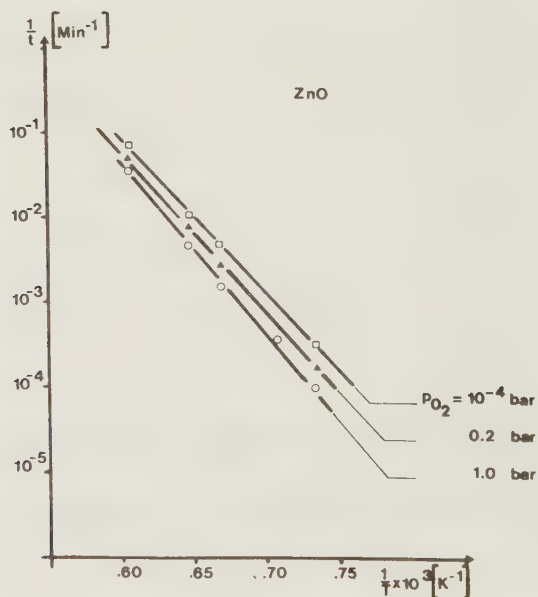


Abbildung 56: Arrheniusdarstellung zur Ermittlung der
Aktivierungsenergie des Kornwachstums von
undotiertem ZnO

6.2.2 Einfluß von Dotierungen auf das Kornwachstum von ZnO

Titan als Dotierungskomponente (1 At % Titan zugegeben als TiO_2)

Durch die Zugabe von TiO_2 werden Gefüge, wie in Abbildung 57 dargestellt, erhalten. Es hat sich eine regelmäßige Kornstruktur entwickelt, die nur eine geringe Mikroporosität im Korninneren erkennen läßt. Zusätzlich ist eine feindisperse zweite Phase (helle Bereiche) sowohl im Korninneren, als auch an den Korngrenzen sichtbar. Diese konnte als eine in der Matrix unlösliche titanreiche Phase identifiziert werden, die einen Zn-Ti-Spinell vermuten läßt (26).

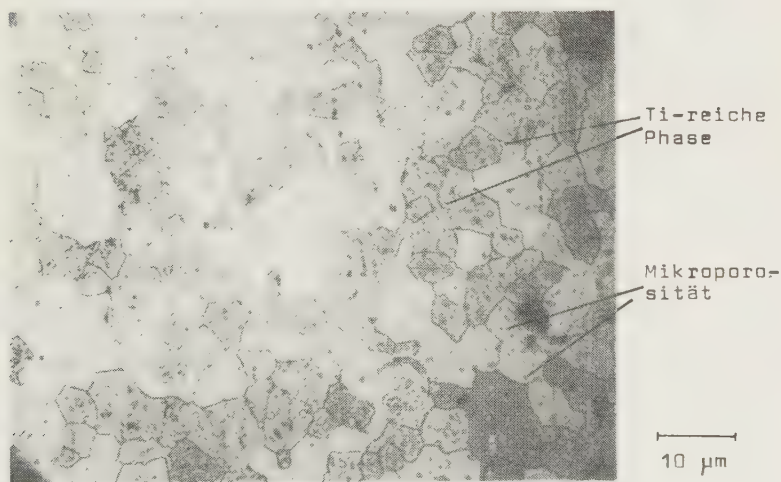
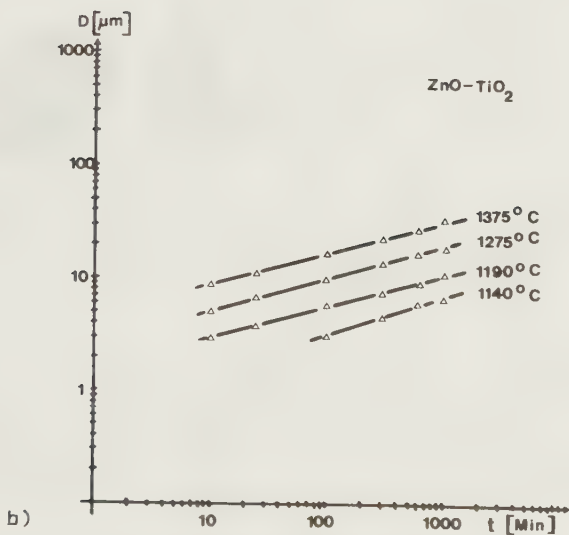
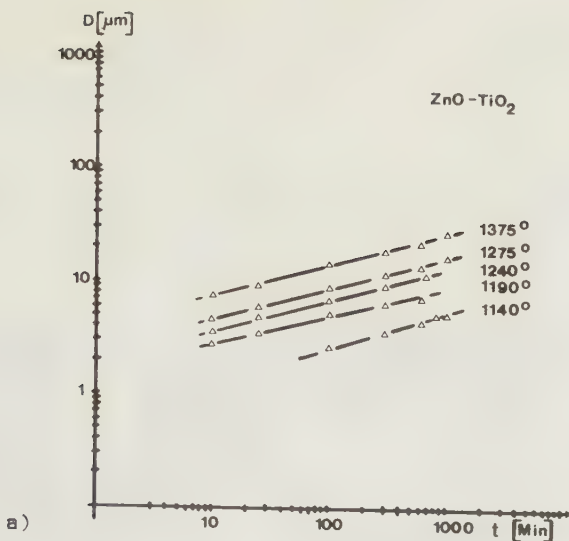


Abbildung 57: Gefügebild einer Ti-dotierten ZnO-Keramik, die bei 1200°C 100 Min gesintert wurde.

Das Kornwachstum der ZnO-Kristallite wird durch die TiO_2 -Zugabe gehemmt. Die Kornwachstumsisothermen der doppel-logarithmischen Darstellungen der mittleren Korngröße gegen die Sinterdauer sind im Vergleich zu reinem ZnO deutlich zu kleineren Werten verschoben

(Abbildungen 58 a-c). Der Exponent n des Wachstumsgesetzes beträgt auch in diesem Fall 3.

Der Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks zeigt die gleiche Tendenz wie bei der Sinterung von reinem ZnO . Die aus der Arrheniusdarstellung (Abbildung 59) ermittelten Aktivierungsenergien sind erhöht und nehmen mit steigendem P_{O_2} zu.



Abbildungen 58 a-b: Kornwachstumsisothermen für Ti-dotiertes
ZnO bei $p_{\text{O}_2} = 1$ bar (a) und $p_{\text{O}_2} = 0.2$ bar (b)

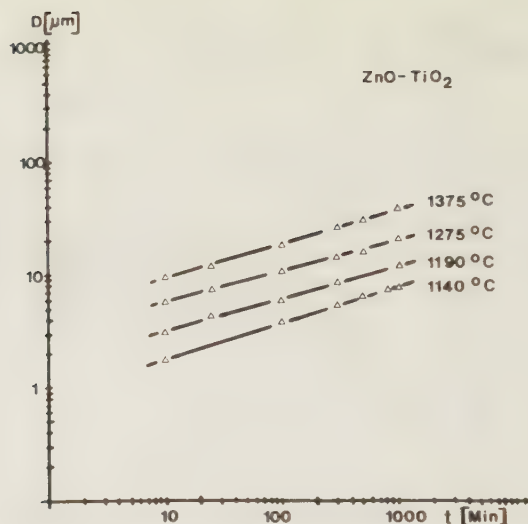


Abbildung 58 c: Kornwachstumsisothermen für Ti-dotiertes ZnO bei $p_{O_2} = 10^{-4}$ bar

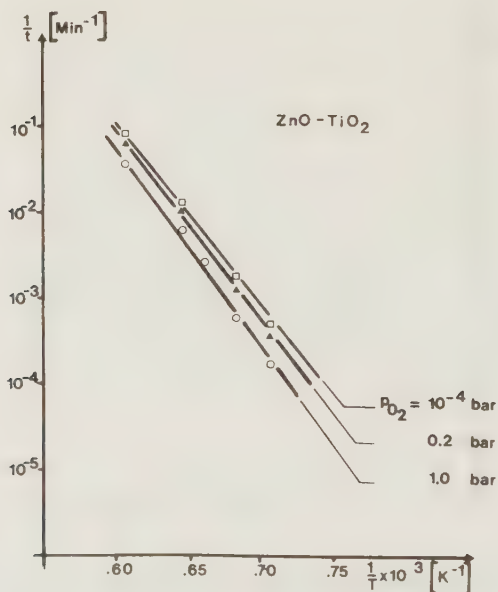


Abbildung 59: Arrheniusdarstellung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie des Kornwachstums in Ti-dotiertem ZnO

Kobalt als Dotierungskomponente (1 At % Kobalt zugegeben als Co_3O_4)

Wird ZnO mit 1 At % Kobalt dotiert, entsteht ein einphasiges, homogenes Gefüge mit einer feinen Porosität, die überwiegend im Korninneren lokalisiert ist (Abbildung 60).

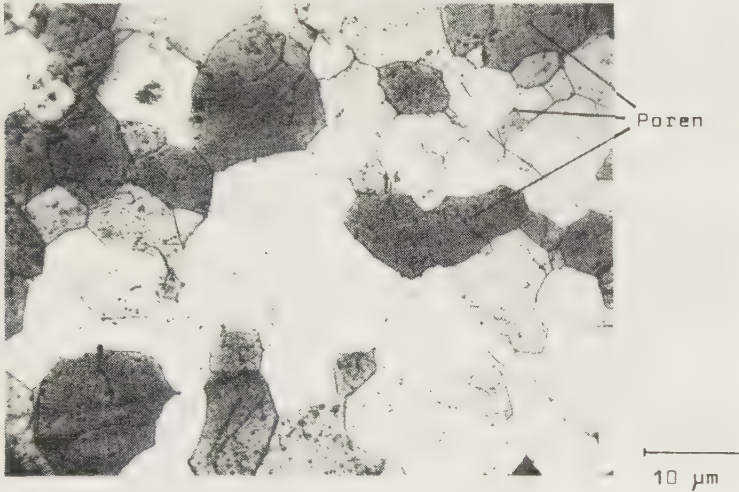


Abbildung 60: Gefügebild einer Co-dotierten ZnO -Keramik, die bei 1300°C 15 Min gesintert wurde

Der Wachstumsexponent n beträgt, wie in den vorhergehenden Fällen 3. Das Kornwachstum wird in geringem Maße gegenüber reinem ZnO gehemmt (Abbildungen 61 a-c). Auch der atmosphärische Einfluß ist abgeschwächt, doch sind die bisher festgestellten Tendenzen noch nachweisbar.

Die Aktivierungsenergie der Kornwachstumskinetik ist gegenüber ZnO nur geringfügig erhöht und beträgt bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-4}$ bar 393 ± 30 KJ/Mol (Abbildung 62).

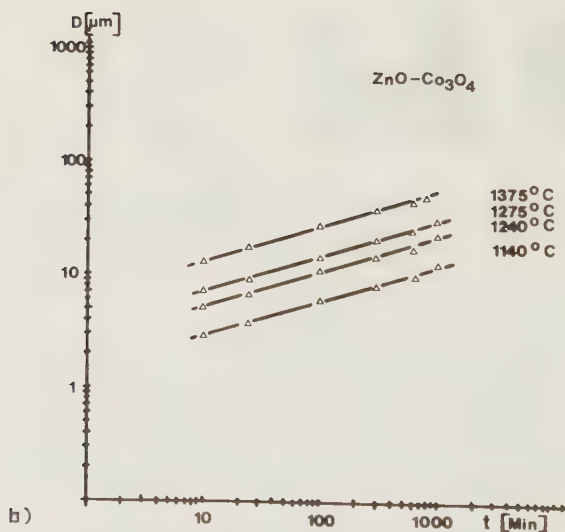
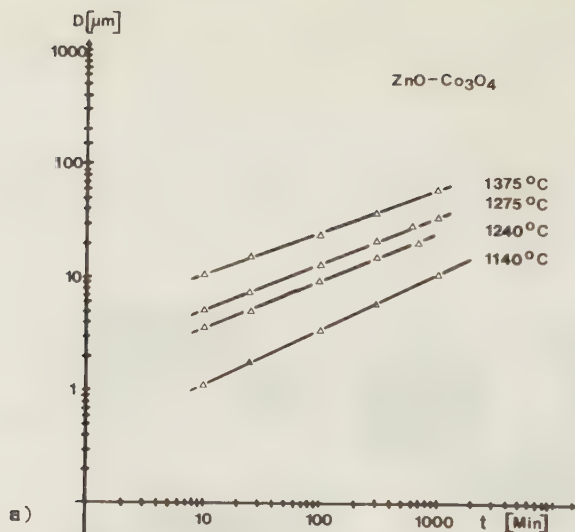


Abbildung 61 a-b: Kornwachstumsisothermen für Co-dotiertes ZnO bei $p_{\text{O}_2} = 1$ bar (a) und bei $p_{\text{O}_2} = 0.2$ bar (b)

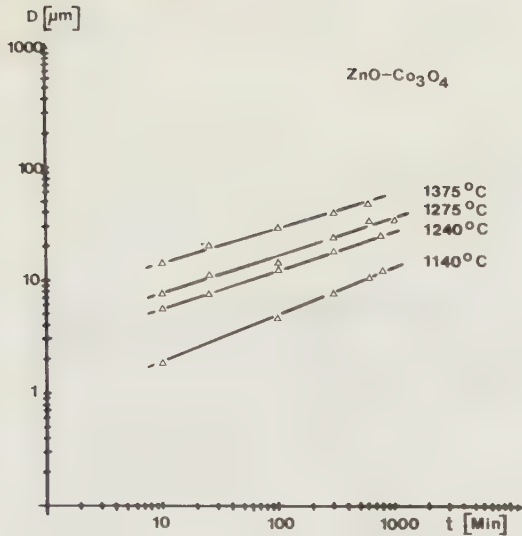


Abbildung 61 c: Kornwachstumsisothermen für Co-dotiertes ZnO bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-4}$ bar

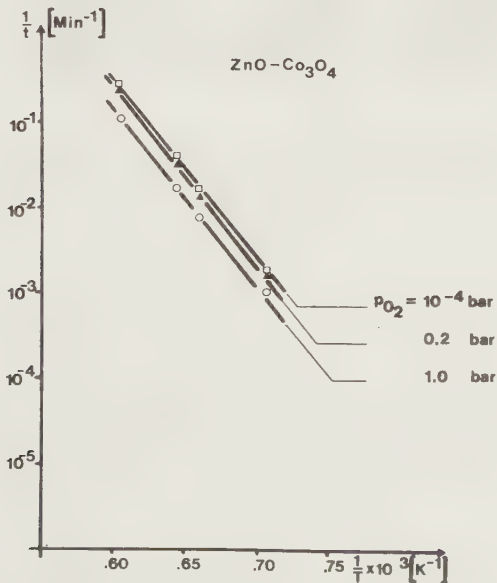


Abbildung 62: Arrheniusdarstellung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie des Kornwachstums in Co-dotiertem ZnO

Mangan als Dotierungskomponente (1 At % Mangan zugegeben als Mn_3O_4)

Ein Gefügausschnitt von Mn-dotierter ZnO-Keramik wird in Abbildung 63 gezeigt und läßt eine homogene, einphasige Kornstruktur erkennen.

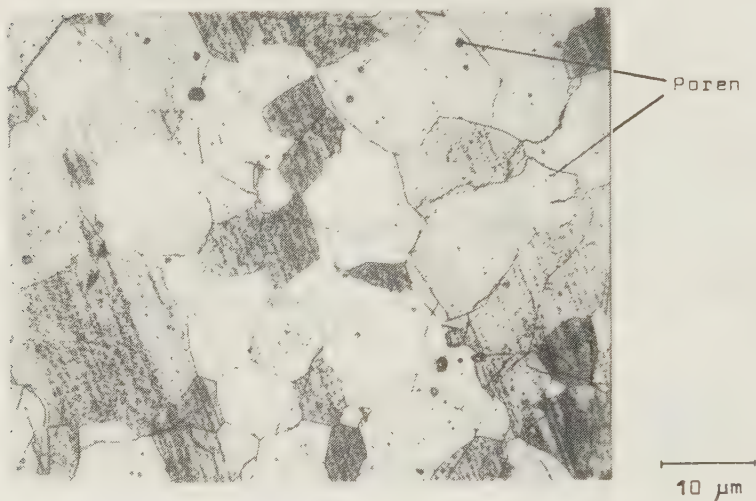
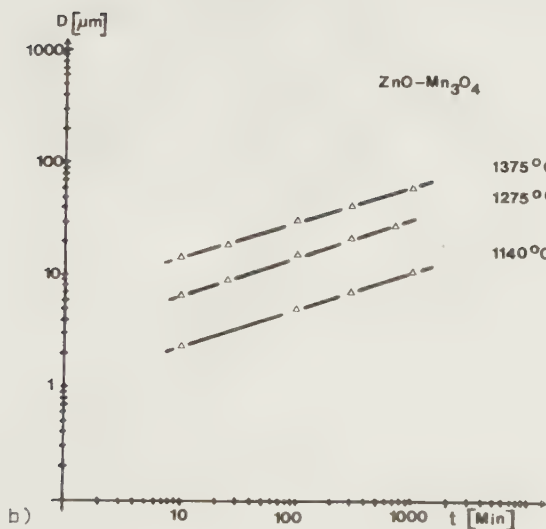
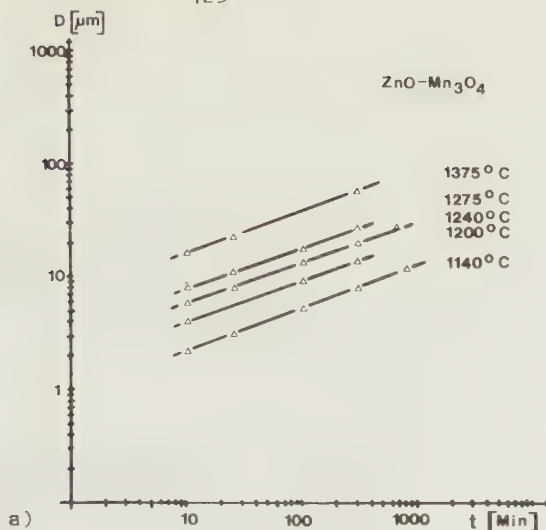


Abbildung 63: Gefügebild einer Mn-dotierten ZnO-Keramik, die bei 1240°C 100 Min gesintert wurde

Die doppel-logarithmischen Darstellungen des mittleren Korndurchmessers $\bar{D}$ als Funktion der Zeit ergeben im Vergleich zu reinem ZnO zu niedrigeren $\bar{D}$ -Werten verschobene Wachstumsisothermen, aus denen der Wachstums-exponent $n = 3$ ermittelt werden kann. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck wird das Kornwachstum auch hier nur geringfügig gehemmt (Abbildungen 64 a-c).

Die Aktivierungsenergien sind durch die Manganzugabe deutlich erhöht (für $p_{\text{O}_2} = 10^{-4}$ 467 ± 30 KJ/Mol) und zeigen bezüglich des p_{O_2} die bereits bei den anderen Systemen beobachtete Abhängigkeit (Abbildung 65).



Abbildungen 64 a-b: Kornwachstumsisothermen für Mn-dotiertes ZnO bei $p_{\text{O}_2} = 1$ bar (a) und $p_{\text{O}_2} = 0.2$ bar (b)²

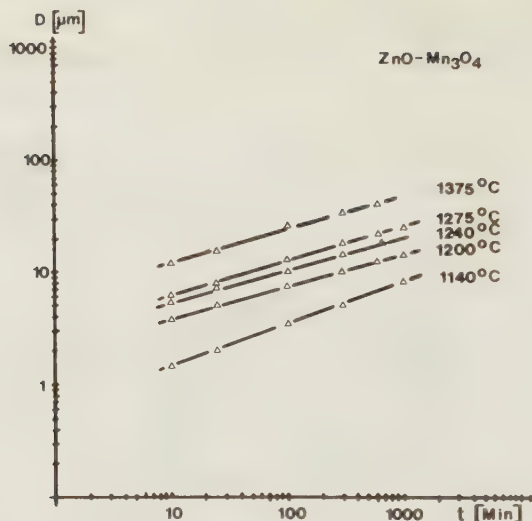


Abbildung 64 c: Kornwachstumsisothermen für Mn-dotiertes ZnO bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-4}$ bar

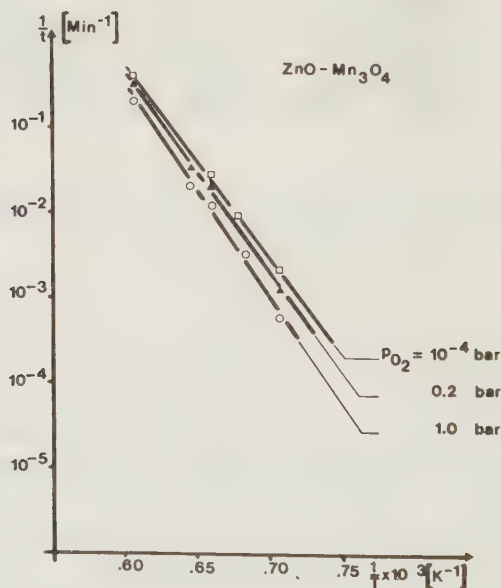


Abbildung 65: Arrheniusdarstellung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie des Kornwachstums in Mn-dotiertem ZnO

Wismut als Dotierungskomponente (1 At % Wismut zugegeben als Bi_2O_3)

Durch die Zugabe von Bi_2O_3 zu ZnO wird die Gefügeausbildung sehr stark beeinflusst. Es bildet sich eine grobe Kornmatrix, die im Vergleich zu den bisherigen Gefügen von einem sehr ausgeprägten Porensystem durchdrungen ist. Die relativ großen Poren (ca 1/10 der Korngröße) befinden sich zu einem großen Teil an den Korngrenzen, sind jedoch auch im Korninneren anzutreffen (Abbildung 66).

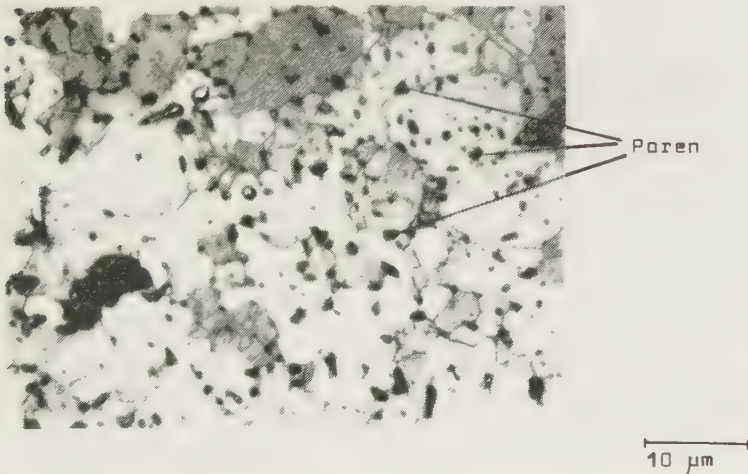


Abbildung 66: Gefügebild einer Bi-dotierten ZnO -Keramik, die bei 1200°C 100 Min gesintert wurde

Das Kornwachstum selbst wird durch die Zugabe von Bi_2O_3 stark beschleunigt und sein Einsatzzpunkt zu tieferen Temperaturen (800°C) verschoben. Im oberen Temperaturbereich konnte aus der doppel-logarithmischen Darstellung der Wachstums exponent $n = 3$ ermittelt werden. Im oberen Temperaturbereich haben die Kurven einen deutlich abgeflachten Verlauf. Dies ist auf die Vernachlässigungen des $\bar{D}_0$ -Wertes zurückzuführen, die sich besonders bei diesen hohen Wachstumsraten stark auswirken. Zusätzlich muß hier noch berücksichtigt werden, daß durch die

oberhalb 1200°C stark einsetzende Verdampfung des Bi_2O_3 , die Steigung der Wachstumsisothermen ebenfalls beeinflusst werden (Abbildung 67).

Aus der Arrheniusdarstellung Abbildung 68 wurde bei einem $p_0 = 0.2$ bar eine Aktivierungsenergie von $320 \pm 30^2 \text{ kJ/mol}$ berechnet, die deutlich unter der für reines ZnO ermittelten liegt.

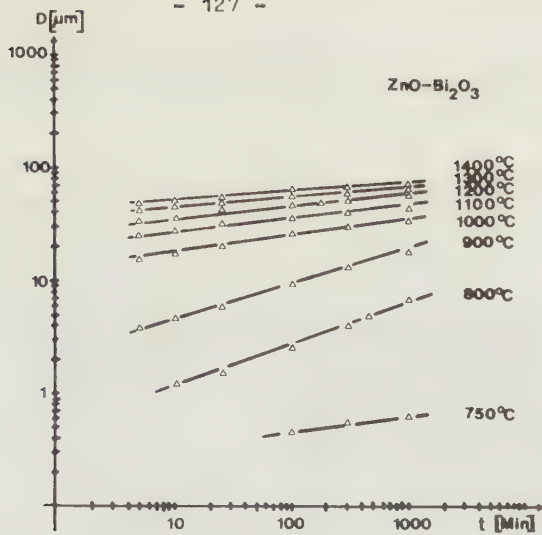


Abbildung 67: Kornwachstumsisothermen für Bi-dotiertes ZnO bei $p_{O_2} = 0.2$ bar

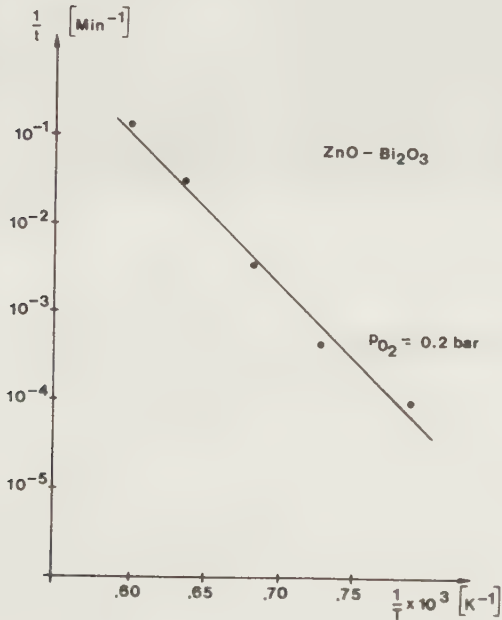


Abbildung 68: Arrheniusdarstellung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie des Kornwachstums in Bi-dotiertem ZnO

Praseodym als Dotierungskomponente (1 At % Praseodym zugegeben als $\text{Pr}_{60}\text{O}_{11}$)

Wird ZnO mit $\text{Pr}_{60}\text{O}_{11}$ dotiert, so bildet sich zunächst ein sehr feinkörniges Gefüge hoher Dichte. Erst bei sehr hohen Temperaturen setzt eine merkliche Kornvergrößerung ein (Abbildung 69 a und b).

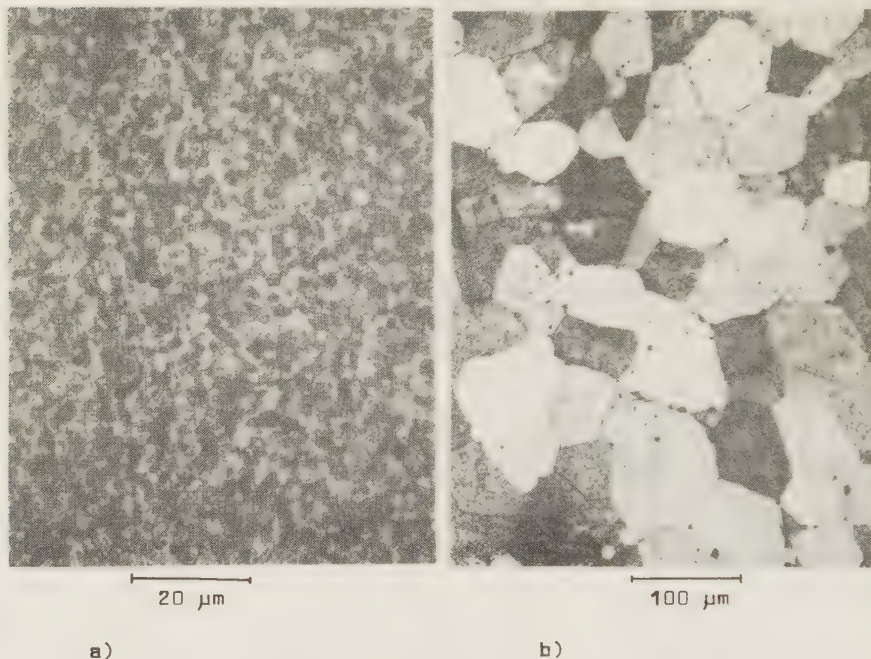
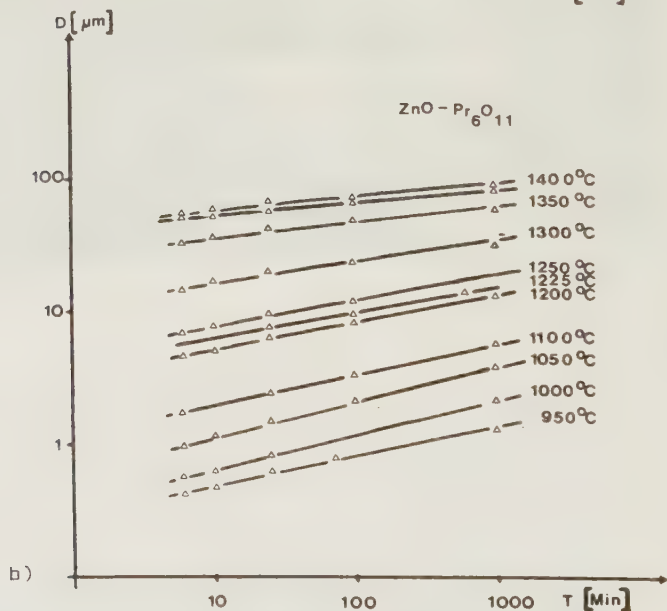
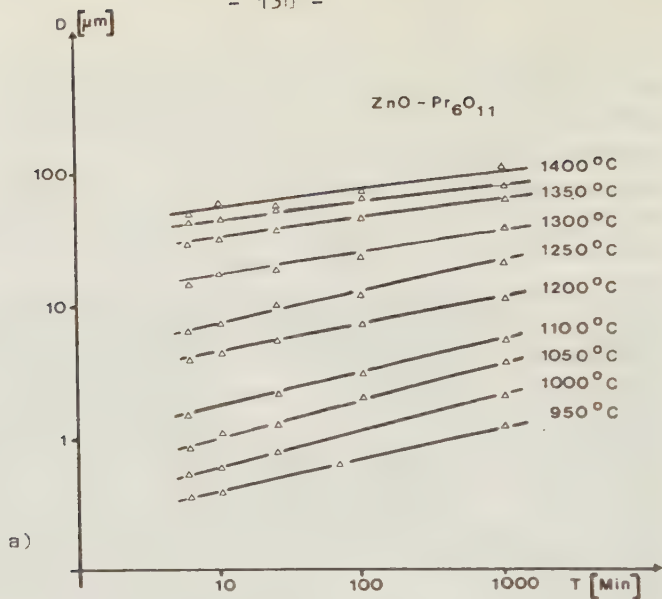


Abbildung 69: Gefügebilder Pr-dotierter ZnO -Keramik, die jeweils bei 1100°C 25 Min (a) und bei 1400°C 100 Min (b) gesintert wurde

Ähnlich wie bei den Wachstumsisothermen für das System $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ nimmt auch im vorliegenden Fall die Steigung der Kurven mit zunehmender Sintertemperatur ab. Daher wird der Wachstumsexponent $n = 4$, der im unteren Temperaturbereich ermittelt wurde, für das gesamte Temperaturspektrum als konstant betrachtet (Abbildungen 70a-c).

In der Arrheniusdarstellung (Abbildung 71) der reziproken Sinterdauer zum Erreichen einer bestimmten Korngröße zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit der gegenüber reinem ZnO deutlich erhöhten Aktivierungsenergie. Während bis 1300°C eine Aktivierungsenergie von $620 \pm 30 \text{ kJ/Mol}$ gemessen wurde, steigt ihr Wert ab dieser Temperatur bis auf $1480 \pm 30 \text{ kJ/Mol}$ an. Um diesen Sachverhalt näher zu beleuchten, wurde der Geschwindigkeitskoeffizient der allgemeinen Wachstumsbeziehung 19 aus den Achsenabschnitten der Wachstumsisothermen in Abbildung 70 b ermittelt und ebenfalls nach Arrhenius aufgetragen (Abbildung 72). Hieraus wird ersichtlich, daß die Aktivierungsenergie anscheinend kontinuierlich mit der Temperatur zunimmt. Dennoch zeigt sich bei der Auswertung der Gefügebilder, daß Praseodym unterhalb 1300°C als Wachstumshemmer wirkt, während darüber eine deutliche Steigerung der Kornwachstumsrate gegenüber reinem ZnO zu verzeichnen ist.

Der Einfluß des p_{O_2} ist nur noch andeutungsweise feststellbar. Bei den p_{O_2} für die einzelnen Atmosphären berechneten Aktivierungsenergien ergeben sich keine unterschiedlichen Werte.



Abbildungen 70 a-b: Kornwachstumsisothermen für Pr-dotiertes ZnO bei $p_{\text{O}_2} = 1$ bar (a) und $p_{\text{O}_2} = 0.2$ bar (b)²

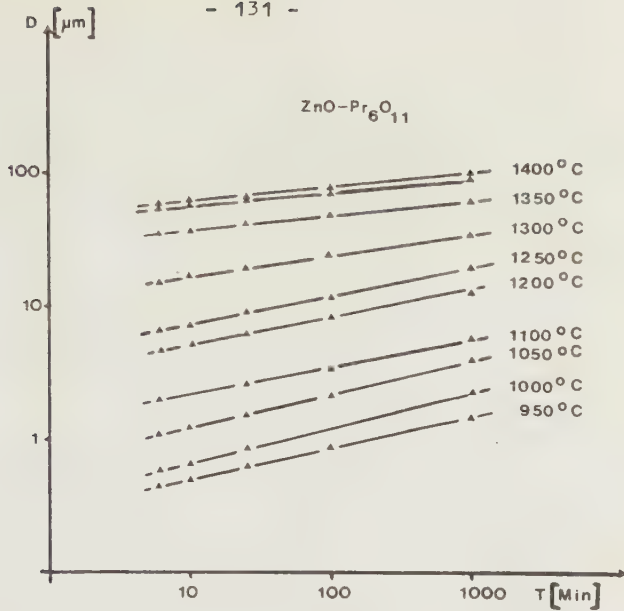


Abbildung 70 c: Kornwachstumsisothermen für Pr-dotiertes ZnO bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-4}$ bar

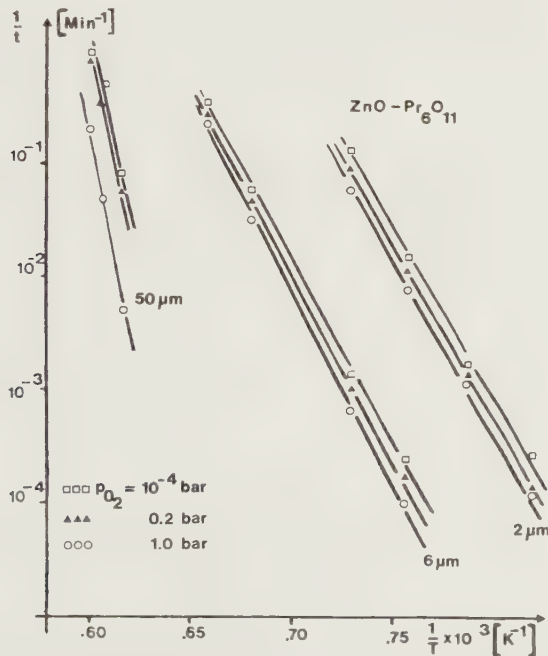


Abbildung 71: Arrheniusdarstellung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie des Kornwachstums in Pr-dotiertem ZnO

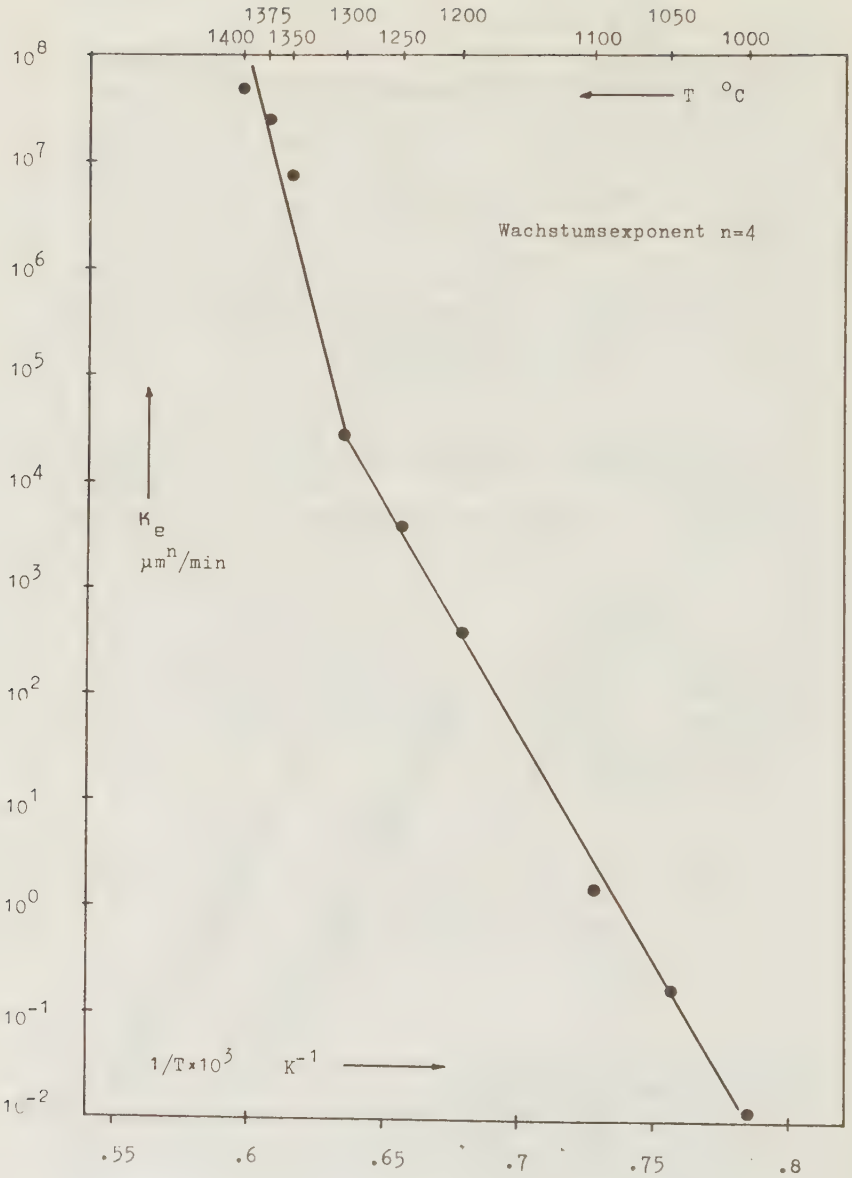


Abbildung 72: Arrheniusdarstellung der extrapolierten Geschwindigkeitskoeffizienten aus Abb. 71 b für Pr-dotiertes ZnO

6.2.3. Diskussion zum Kornwachstum

Die Abhängigkeit der mittleren Korngröße $\bar{D}$ von der Sintertemperatur und -zeit läßt sich in guter Übereinstimmung mit der allgemeinen kinetischen Wachstumsgleichung

$$\bar{D}^n = K_{a-e} t \quad \text{für } D_0 \ll D \quad (19)$$

beschreiben. Der Proportionalitätsfaktor K_{a-e} stellt den Geschwindigkeitskoeffizienten dar, der durch den Diffusionsmechanismus des Kornwachstumsvorganges direkt bestimmt wird. Der Wachstumsexponent n und die gemessene Aktivierungsenergie E_a der Wachstumsgeschwindigkeit erlauben in Verbindung mit der Beurteilung des Gefügeaufbaues Rückschlüsse auf den Kornwachstumsmechanismus.

In Tabelle 16 sind die Wachstumsexponenten n und die Aktivierungsenergien, sowie deren p_{O_2} -Abhängigkeit, der untersuchten Systeme zusammengefaßt.

ZnO + 1 At % Dotierung	Wachstums- exponent n aus $\log \bar{D} =$ $\frac{1}{n}(\log K + \log t)$ für $\bar{D}_0 \ll D$	Aktivierungs- energie E_a (KJ/Mol) bei p_{O_2} (bar) =			t' = Zeit bis die mittlere Korn- größe von 5 μm bei 1150°C, $p_{O_2} = 0.2$ bar, erreicht ist (min)
		1	0.2	10^{-4}	
undotiert	3	393	356	344	10
Titan	3	438	418	401	350
Kobalt	3	410	396	393	150
Mangan	3	469	438	428	400
Praseodym	4	620	< 1350°C		600
		1480	> 1350°C		
Wismut	3		321		ca 2

Tabelle 16: Einfluß der Dotierungen auf Wachstumsexponenten, Aktivierungsenergie und Wachstumsgeschwindigkeit

Der Wachstumsexponent hat in allen Fällen den Wert $n = 3$. Eine Ausnahme stellt lediglich das praseodymhaltige System dar, für das $n = 4$ erhalten wird. Eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck kann in den Systemen ZnO , ZnO-TiO_2 , $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$ und $\text{ZnO-Mn}_3\text{O}_4$ nachgewiesen werden. Das Kornwachstum wird in allen Fällen mit Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks erschwert. Der bei den einzelnen Systemen unterschiedliche Einfluß kann an Hand der relativen Änderung der Aktivierungsenergien von $p_{\text{O}_2} = 1$ bar zu $p_{\text{O}_2} = 10^{-4}$ bar aufgezeigt werden. Diese ²Differenz beträgt für reines ZnO 13 %, für ZnO-TiO_2 8 %, für $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$ 4 % und für $\text{ZnO-Mn}_3\text{O}_4$ 9 %. Keine nachweisbare Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zeigt das System $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$. Hier tritt bei 1350°C eine Schmelze auf, die eine Verdoppelung der Aktivierungsenergie für das Kornwachstum bewirkt. In der letzten Spalte der Tabelle 16 ist die Zeit zum Erreichen einer mittleren Korngröße von $5 \mu\text{m}$ bei 1150°C angegeben und verdeutlicht die stark abgestuften Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Systeme. Das relativ rasche Kornwachstum von reinem ZnO wird durch Zusatz von Kobalt leicht verzögert. Eine noch deutlichere Kornwachstumshemmung bewirken jedoch die Dotierungen Titan und Mangan. Den größten Zeitraum benötigt bei 1150°C das praseodymhaltige System um dieselbe mittlere Korngröße auszubilden. Dagegen fördert eine Wismutzugabe das Kornwachstum von ZnO durch die Beteiligung einer flüssigen Phase. Das Kornwachstum läuft im Bi-dotierten System fünfmal rascher ab als bei reinem ZnO .

In Übereinstimmung mit bisher veröffentlichten Werten (23-25) ergibt sich für reines ZnO ein Wachstumsexponent $n = 3$ und eine Aktivierungsenergie $E_a = 356 \text{ KJ/Mol}$ bei $p_{\text{O}_2} = 0.2$ bar, die in der Literatur über einen Bereich von $212 - 410 \text{ KJ/Mol}$ variiert. Nach dem ermittelten Wachstumsexponenten kann nicht zwischen den beiden denkbaren Mechanismen der Volumen- oder Korngrenzendiffusion unterschieden werden. Der Einfluß der Eigenfehlstellenkonzentration des ZnO auf den Diffusionsmechanismus spiegelt sich in der p_{O_2} -Abhängigkeit der Aktivierungs-

energie wieder. Mit steigendem p_{O_2} nimmt E_a geringfügig zu und folgt somit prinzipiell der p_{O_2} -Abhängigkeit des Fehlstellengleichgewichtes.

Bei Dotierung mit Kobalt und Mangan ergibt sich in Analogie zum undotierten ZnO ein kubisches Wachstumsgesetz ($n=3$). Auch der Kornwachstumsmechanismus des reinen ZnO sollte erhalten bleiben, da sich beide Dotierungen vollständig im ZnO-Gitter lösen. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird jedoch im Vergleich zu reinem ZnO deutlich verringert, wobei Mangan wachstumshemmender wirkt als Kobalt. Dies kann sowohl von der erhöhten Aktivierungsenergie durch die Gitteraufweitung beim Dotierungseinbau, als auch durch eine Verschiebung des Fehlstellengleichgewichtes verursacht werden. Der Einfluß des p_{O_2} zeigt die bei reinem ZnO beobachteten Tendenzen.

Obwohl sich bei einer Dotierung mit TiO_2 ebenfalls ein kubisches Wachstumsgesetz ermitteln läßt, liegt ein neuer Sachverhalt zugrunde. Die Kornwachstumsrate und die Aktivierungsenergie, sowie deren p_{O_2} -Abhängigkeit liegen zwischen den Werten der Mangan-² und Kobaltdotierung und es können ähnliche Überlegungen angestellt werden. Zusätzlich wird jedoch das Kornwachstum durch eine feindisperse Sekundärphase behindert, die im Gefüge deutlich sichtbar ist (Abbildung 57). Während des Kornwachstums wird diese Phase von den wandernden ZnO-Korngrenzen "eingefangen" und teilweise im Korninneren eingelagert. Das Kornwachstum der Sekundärphase, das dem Gesetz der Ostwaldreifung folgen sollte, wird wegen der langen Diffusionswege und der geringen Löslichkeit des Titans in ZnO jedoch gering sein und kann deshalb unberücksichtigt bleiben.

Die Zugabe von Pr_{60} beeinflusst das Kornwachstum von ZnO in hohem Maße. Der jeweilige wirksame Wachstumsmechanismus hängt davon ab, ob die in der DTA ermittelte Temperatur der Schmelzbildung von $1350^\circ C$ in diesem System überschritten wird. Unterhalb von $1350^\circ C$ bildet das im ZnO-Gitter unlösliche Praseodymoxid an den Korngrenzen eine diskontinuierliche zweite Phase, die das

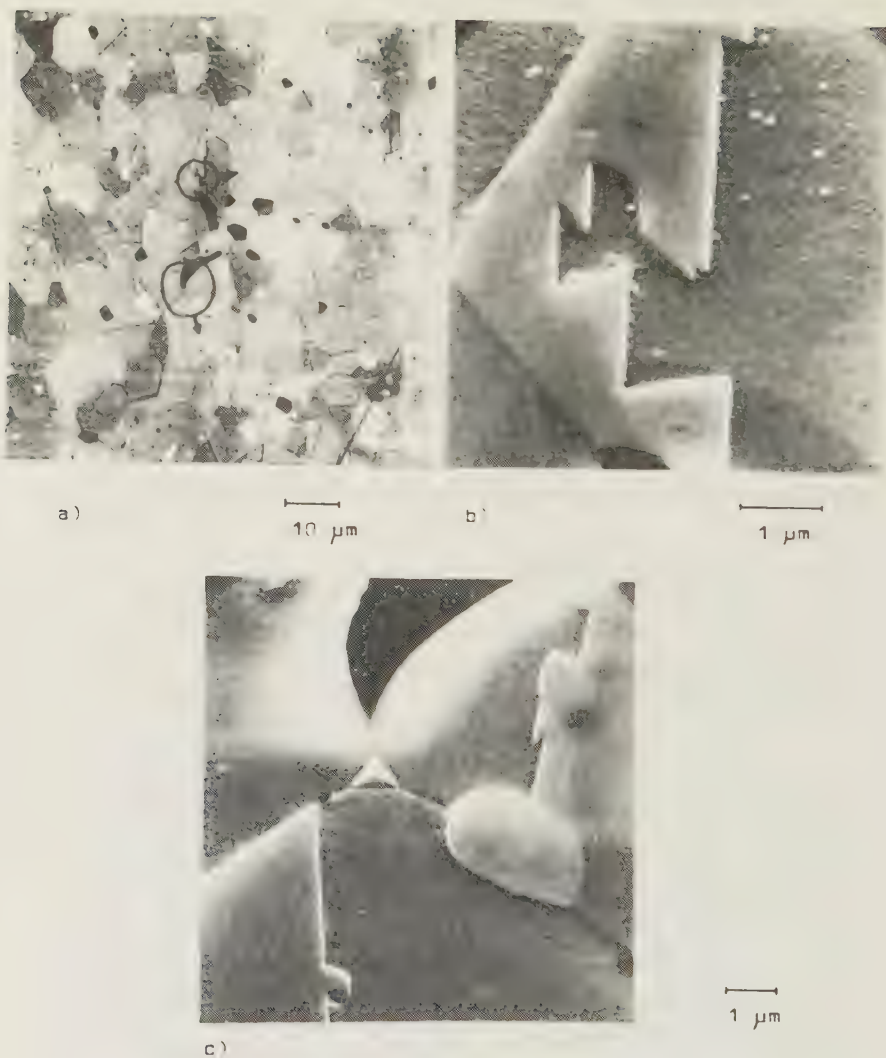
Wachstum der ZnO-Kristallite behindert. Das Wachstum der ZnO-Körner wird damit durch die Korngrenzendiffusion dieser zweiten Phase bestimmt. Der experimentell ermittelte Wachstumsexponent $n = 4$ entspricht dem in der Literatur abgeleiteten Wachstumsgesetz für einen Kornwachstumsmechanismus durch Koaleszenz einer zweiten Phase über Korngrenzendiffusion. Bei 1350°C bildet sich im praseodymhaltigen System eine eutektische Schmelze. Damit liegt an den Korngrenzen eine kontinuierliche zweite Phase vor. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in diesem Fall stellt die Diffusion durch die flüssige Phase dar. Die sehr hohe Kornwachstumsrate läßt auf einen hohen Diffusionskoeffizienten schließen. Eine genaue Bestimmung des Wachstumsexponenten im oberen Temperaturbereich ist nicht möglich, da das beträchtliche Kornwachstum während der Aufheizphase nicht erfaßt werden kann.

Bei der Zugabe von Bi_2O_3 läuft das Kornwachstum wie auch der beschriebene Schwindungsvorgang unter Beteiligung einer flüssigen Phase (eutektische Schmelze) ab. Auf Grund der guten Benetzbarkeit von ZnO sollte eine kontinuierliche Schmelzphase an den Korngrenzen vorliegen. Der Stofftransport des Kornwachstums erfolgt somit wie bei Pr-dotierten ZnO oberhalb von 1350°C über einen Flüssigphasen-Film. Entsprechend der diesen Mechanismus beschreibenden Theorie wird in den Experimenten ein kubisches Wachstumsgesetz erhalten. Die gegenüber dem Festkörper erleichterte Diffusion durch die Schmelzphase drückt sich in der erniedrigten Aktivierungsenergie von 321 kJ/mol und vor allem in der deutlich erhöhten Wachstumsgeschwindigkeit aus, die zu einem sehr grobkörnigen Gefüge führt.

6.3 Gefügebildung in Antimon-dotierten ZnO-Präparaten (1 At % Antimon zugegeben als Sb_2O_3)

Die stärkste Kornwachstumshemmende Wirkung in ZnO wird durch eine Dotierung mit Antimon erreicht. Bei der Betrachtung des Gefüges fällt neben der extremen Feinkörnigkeit eine äußerst bizarre Kornstruktur auf, die eine quantitative Gefügeanalyse nach der in Kapitel 4.5 beschriebenen Methode als nicht sinnvoll erscheinen ließ. Abbildung 73 a zeigt eine Rückstreuелеlektronenaufnahme einer mit 1 At % Antimon dotierten ZnO-Probe. Auffallend sind die in praktisch allen Körnern auftretenden Ätzstufen. Ihr Verlauf mit parallelen Teilstücken läßt einen Kristallbaufehler, wie z. B. eine Zwillingsgrenze, vermuten. In den Abbildungen 73 b und c sind die eingekreisten Bereiche aus Abbildung 73 a wiedergegeben. Die durch den Defekt getrennten Kornbereiche zeigen einen verschiedenen Ätzkontrast, der auf eine unterschiedliche Orientierung hindeutet. Um die Natur dieses Gitterdefektes und den Orientierungszusammenhang in den Körnern zu klären, wurden Untersuchungen mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt.

Hierfür wurden ZnO-Proben mit 1 At % Antimondotierung vier Stunden bei 1400°C gesintert, nach der Abkühlung angeschliffen und mit Syton poliert. Um möglichst feine Ätzstufen zu erzeugen, wurden die polierten Proben kurz mit verdünnter HF angeätzt. Diese Proben wurden dann nur von der Rückseite dünn geschliffen und mit Ionenstrahlen geätzt. Abbildung 74 a zeigt ein Korn einer solchen Probe. Aus der unterschiedlichen Probenstärke kann geschlossen werden, daß der helle und dunkle Bereich tatsächlich durch eine Ätzstufe getrennt sind. In Abbildung 74 b wurde die Probe so verkippt, daß ein Reflex angeregt ist. Die Ätzstufe fällt mit einer Grenzfläche zusammen, die schräg durch die Probe verläuft. Neben einem Streifenkontrast parallel zur Schnittlinie mit der Oberfläche sind zahlreiche Versetzungen zu erkennen, die in der Grenzfläche liegen. Das Elektronenbeugungsbild von dem in Abbildung 74 b



Abbildungen 73 a-c: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer angeätzten, Sb-dotierten ZnO-Probe

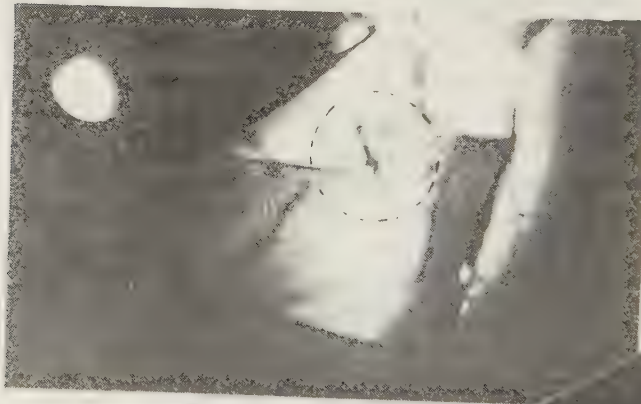
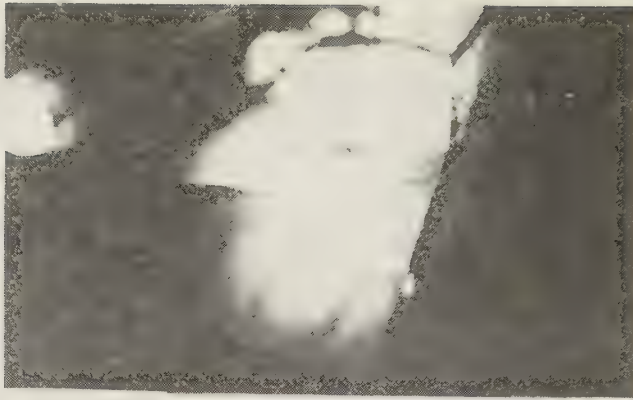
a = Übersichtsaufnahme

b und c = Vergrößerungen der in a eingekreisten Bereiche

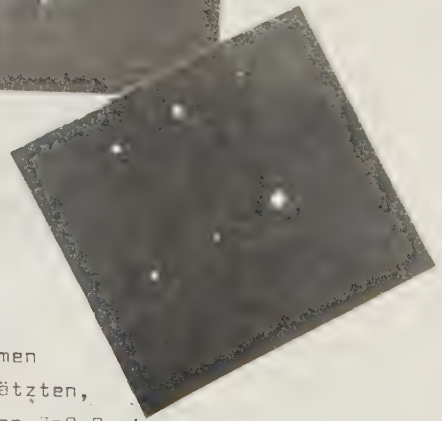
gekennzeichneten Bereich zeigt ein einkristallines Punktmuster (Abbildung 74 c). Die Bereiche zu beiden Seiten der Ätzstufe unterscheiden sich also bis auf eine mögliche Umkehr des Vorzeichens nicht in ihrer kristallographischen Orientierung.

Die Probe in Abbildung 75 a wurde nicht mit HF angeätzt. Auf Grund der unterschiedlichen Probendicke erscheint die schräg durch die Probe verlaufende Grenzfläche in Abbildung 75 a verschieden breit. In Abbildung 75 b wurde die Probe so gekippt, daß alle Teilstücke parallel zum Elektronenstrahl liegen. Das dazugehörige Feinbereichsbeugungsbild in Abbildung 75 c zeigt, daß der (002)-Reflex senkrecht auf den parallelen Teilstücken der Grenzfläche steht. Daher müssen die parallelen Bereiche der Grenzfläche auf der (001)-Ebene liegen. Das Verbindungsstück ist nicht eben und liegt auch nicht auf einer niedrig indizierten Ebene (Abbildung 75b).

Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen zeigen, daß kein kristallographischer Unterschied zwischen den durch die Grenzflächen getrennten Bereiche der Körner besteht. Da sowohl im Lichtmikroskop, als auch im REM verschiedene Ätzangriffe zu sehen sind, kann gefolgert werden, daß sich die Bereiche im Vorzeichen der polaren c-Achse unterscheiden. Dieser Schluß wird auch dadurch gefestigt, daß die Grenzflächen senkrecht zur c-Achse, in der (001)-Ebene liegen. Da das ZnO-Gitter kein Symmetriezentrum besitzt, läßt sich nicht ohne weiteres sagen, ob die Richtungsumkehr der c-Achse durch eine Inversion am Ursprung, eine Spiegelung um die Basisebene oder eine 180° -Drehung um eine Achse senkrecht zur c-Achse zu Stande kommt. Man kann die Grenzfläche am besten als Inversions-Domänengrenze bezeichnen. Der unterschiedliche Ätzkontrast der Bereiche zu beiden Seiten dieser Grenzfläche (Abbildung 73 a) wird vermutlich durch geringe Verkipfung verursacht, da in den Domänengrenzen Versetzungen liegen.



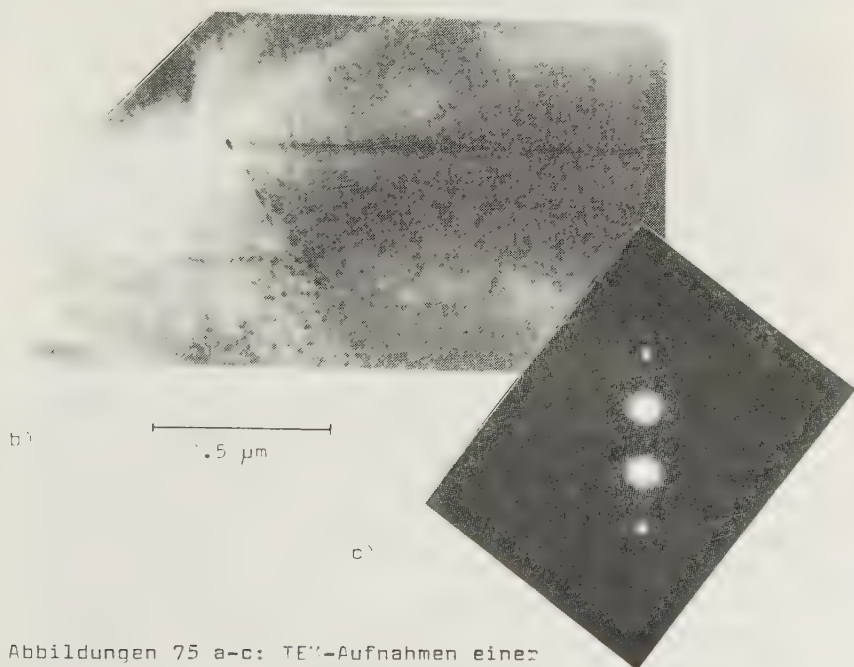
1 μ m



Abbildungen 74 a-c: TEM-Aufnahmen
einer angeätzten,
Sb-dotierten ZnO-Probe
a und b = Wellfeldbilder
c = Feinbereichsbeugungsbild des in
Bild b eingekreisten Bereichs



a



b

c

Abbildungen 75 a-c: TEM-Aufnahmen einer
ungeätzten, Sb-dotierten ZnO-Probe
a und b = Wellfeldbilder, in b sind
alle Teilstücke parallel zum Elektronen-
strahl gedreht
c = Feinbereichsbeugungsbild zu b

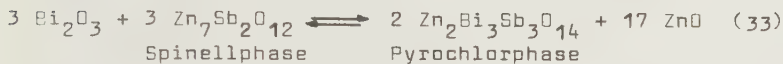
6.4 Die Bildung von ZnO-Epitaxieschichten

Obwohl Varistoren bereits seit 1970 gefertigt werden, ist der eigentliche Varistoreffekt bis heute nicht eindeutig verstanden. In der Literatur werden einige Modelle beschrieben, die zur Erklärung des Varistoreffektes entwickelt wurden. Einige davon (27,28) stützen sich auf die Annahme, daß die Sperrschichten zwischen den leitenden ZnO-Körnern auf die Existenz einer dünnen, isolierenden Fremdphase zurückzuführen sind; in neueren Untersuchungen (29,30) wird vermutet, daß die Korngrenzenbereiche selbst für den Varistoreffekt verantwortlich zu machen sind. Wie diese varistoraktiven Materialbereiche entstehen, ist ungeklärt. Nach einer Modellvorstellung (2) bilden sich isolierende Zonen beim Abkühlen von der Brenntemperatur innerhalb der bereits voll ausgebildeten ZnO-Körner. Dabei werden im Korninneren Hochtemperatur-Defektgleichgewichte eingefroren, die das Material leitfähig machen. An den Korngrenzen jedoch folgen die Defektkonzentrationen der sinkenden Temperatur, so daß sich Konzentrationsprofile von Defekten mit Donator- und Akzeptorcharakter ausbilden und somit letztlich bei Raumtemperatur isolierende Materialbereiche entstehen.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit hat sich ein weiterer, neuer Denkansatz ergeben, dergestalt, daß während des Abkühlens der Keramik von der Brenntemperatur auf Raumtemperatur eine dünne ZnO-Schicht auf die bereits fertig ausgebildeten ZnO-Kristallite aufwächst. Überlegungen zur Hochtemperatur-Fehlstellenkinetik folgend, müßten die bei relativ tiefen Temperaturen entstehenden ZnO-Schichten eine wesentlich geringere elektrische Leitfähigkeit aufweisen, als die als Kristallisationsbasis wirkenden ZnO-Körner.

Nachfolgend werden Experimente an Modellkorngrenzen beschrieben, in welchen ZnO-Aufwachsschichten präpariert und elektrisch vermessen wurden.

Den Anstoß für diese Untersuchungen lieferte ein Literaturhinweis (31), in dem die Bildung von ZnO aus einer dotierten Wismutoxidschmelze beim Abkühlen beschrieben wird. Diese Schmelze entsteht im Varistorkeramiksistem $\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Neben Bi_2O_3 , das den Hauptbestandteil der Schmelze darstellt, ist in ihr auch nachweislich ein Zink-Antimon-Spinell mit der Formel $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ gelöst. Beim Abkühlen erfolgt unter der Bildung einer Pyrochlorphase ($\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$) eine ZnO-Abscheidung gemäß der Gleichung:



Eigene Untersuchungen dieser Reaktion ergaben, daß das ZnO in der Abkühlphase in einem Temperaturbereich um 600°C entsteht. Abbildung 76 zeigt das Ergebnis der durchgeführten Röntgendiffraktometeruntersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Auftreten der ZnO- und Pyrochlorphase bei 600°C ist hier deutlich zu erkennen. Die Temperaturangaben für die ZnO-Bildung nach obiger Gleichung, die der Literatur zu entnehmen ist, liegen etwas höher bei ca $900-850^\circ\text{C}$. Vermutlich ist die Reaktion, die zu der Bildung des ZnO führt kinetisch gehemmt. Da bei den eigenen Untersuchungen mit einer Rate von immerhin 15 K/Min abgekühlt wurde, könnte eine verzögerte Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes eine herabgesetzte Bildungstemperatur vortäuschen.

Abbildung 77 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm der Reaktionsprodukte bei Raumtemperatur, in dem die Interferenzen von ZnO eindeutig nachweisbar sind. Somit bestätigt sich, daß beim Abkühlen des in der Bi_2O_3 -Schmelze gelösten Zink-Antimon-Spinells $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ tatsächlich ZnO gebildet wird.

Vorstellungsgemäß benetzt in der Keramik diese Schmelze die ZnO-Kristallite. Sie wird von den wachsenden Kristal-

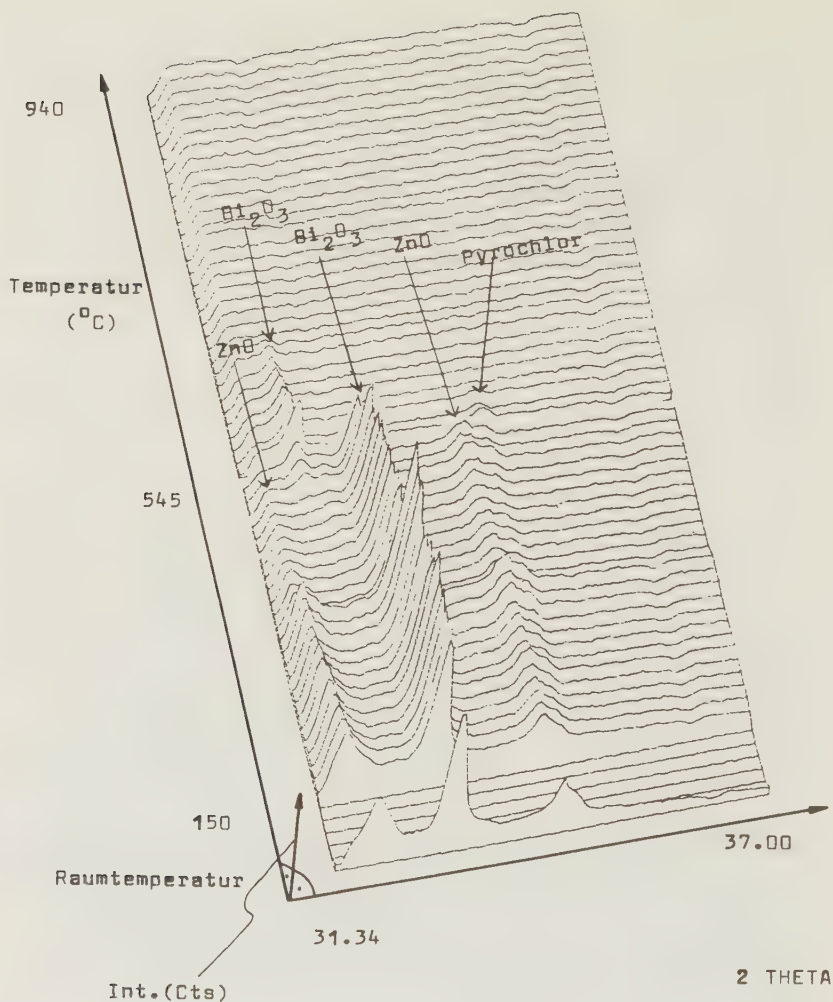


Abbildung 76: Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung der ZnO -Bildung nach Reaktionsgleichung 33 in Abhängigkeit von der Temperatur

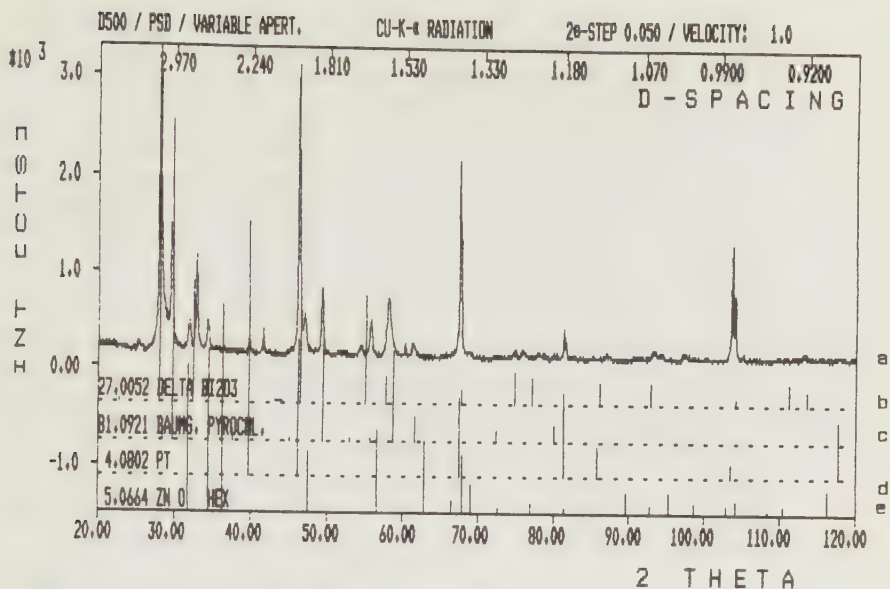


Abbildung 77: Röntgenbeugungsdiagramm der Reaktionsprodukte nach Gleichung 33 (Raumtemperaturmessung).

- a) Röntgen-Diagramm
- b) Interferenzen von Bi_2O_3
- c) Interferenzen der Pyrochlorphase
- d) Interferenzen des Platin-Heizbandes
- e) Interferenzen des hex. ZnO

liten nach und nach in die Zwickelbereiche verdrängt, so daß nur noch sehr dünne Lamellen zwischen den Körnern zurückbleiben. Beim Abkühlprozeß setzt sich das in der Schmelzphase gelöste Zink und Antimon nach der obigen Gleichung um, wobei ZnO frei wird. Dem freiwerdenden ZnO bieten sich die angrenzenden ZnO -Kornoberflächen als Kristallisationsbasis an. Es sollte demnach auf der Oberfläche der ZnO -Körner aufwachsen und dabei die Schmelze zwischen den Körnern verdrängen.

Um diese Überlegungen auf ihre Richtigkeit überprüfen zu können, mußte eine Möglichkeit gefunden werden, entstehende Aufwachsschichten auf den ZnO -Körnern sichtbar zu machen. Hierfür war es zunächst notwendig, eine definierte Oberfläche als Unterlage für diese Aufwachsschichten zu schaffen. Als geeignet erschien die polierte Oberfläche von ZnO -Keramik. Da jedoch undotierte ZnO -Keramik farblos ist, kann auf ihr aufwachsendes ZnO , das ja ebenfalls farblos ist, nicht nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde die polierte ZnO -Unterlage mit Kobalt dotiert, das eine intensive Grünfärbung hervorruft.

Praktisch wurde dazu zwischen zwei dotierte und polierte ZnO -Keramikscheibchen ein Gemisch aus Zink-Antimon-Spinell ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) und Bi_2O_3 gebracht. Das so erhaltene Sandwich (Abbildung 78) wurde eine Stunde lang auf 1000°C erhitzt und dann abgekühlt.

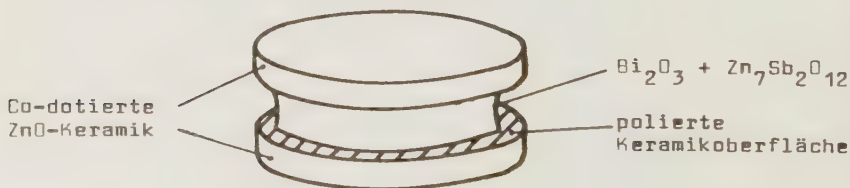


Abbildung 78: Sandwichprobe zur Sichtbarmachung der ZnO -Aufwachsschichten

Von den abgekühlten Proben wurde nach dem Eingießen in Kunstharz ein Querschliff angefertigt. Durch die Markierung mit Kobaltoxid zeichnet sich eine scharfe Grenze zwischen der grüngefärbten Keramik und den farblosen Aufwachs-schichten ab. Abbildung 79 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme, auf der diese Trennlinie zwischen der Kobalt-dotierten ZnO-Keramik und der aufgewachsene ZnO-Schicht deutlich sichtbar ist. Die grüne (in der Schwarz-Weiß-Abbildung graue) Zone zeigt die mit Kobalt markierte ZnO-Keramik. Das aufgewachsene ZnO ist in der Bildmitte als heller Streifen abgebildet. Im oberen Bildteil ist die erstarrte Schmelze als feinteiliges Material zu erkennen. Nicht alle Körner an der Trennlinie zeigen Aufwachsschichten. Das ZnO scheidet sich bevorzugt auf Oberflächen mit einer ganz bestimmten Orientierung ab (in der Abbildung durch Pfeile gekennzeichnet). Dieses orientierte Aufwachsen macht deutlich, daß es sich um Epitaxieschichten handelt.

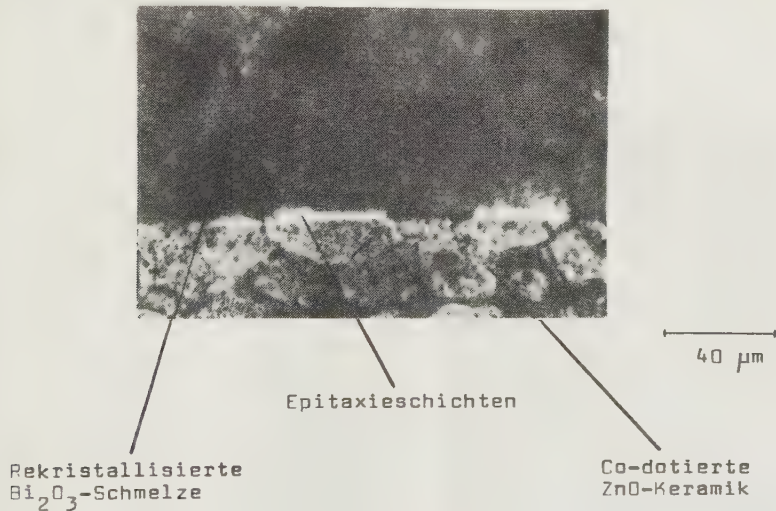
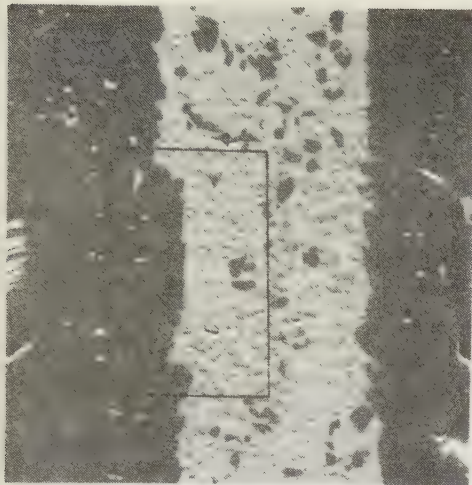


Abbildung 79: Gefügeanschliff einer Sandwichprobe, in der die ZnO-Epitaxieschichten als helle Streifen in der Bildmitte sichtbar sind

Eingehendere Untersuchungen wurden in Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Abbildung 80 zeigt den Querschnitt durch eine Sandwichprobe. Im linken und rechten Bildteil ist die ZnO -Keramik abgebildet. Der helle, feinteilige Bereich in der Bildmitte zeigt die rekristallisierte Schmelzphase. Abbildung 81 entspricht dem in Abbildung 80 gekennzeichneten Ausschnitt. Von diesem Bereich wurden mit der Mikrosonde Verteilungsbilder für Zink und Kobalt angefertigt. Aus dem Zink-Verteilungsbild (Abbildung 82) wird ersichtlich, daß alle dunklen Bereiche in Abbildung 81 aus ZnO bestehen. Das Kobalt-Verteilungsbild (Abbildung 83) zeigt eine scharfe Trennlinie zwischen Kobalt-dotiertem und undotiertem Material. Die unregelmäßige Grenzlinie, bis zu der ZnO nachgewiesen wird, liegt jedoch ca $10\text{ }\mu\text{m}$ weiter rechts in Abbildung 81. Folglich ist das rechts von der Kobaltgrenze liegende ZnO erst nachträglich entstanden. Bei der relativ niedrigen Entstehungstemperatur von unterhalb 900°C ist eine merkliche Diffusion von Kobalt in ZnO auszuschließen (32).

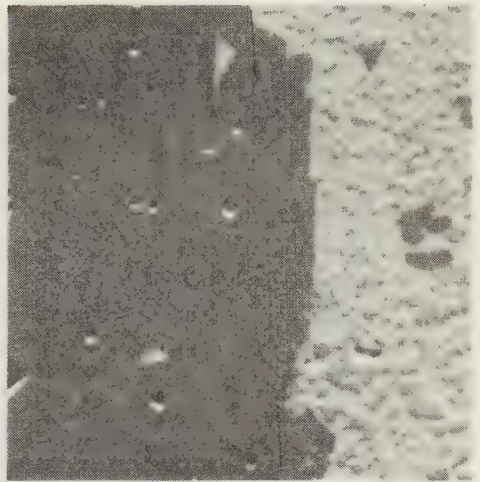
Vorliegendes Experiment beweist, daß in ZnO -Keramik mit einer Bi_2O_3 -Schmelzphase und einer darin gelösten Zink-Antimon-Verbindung tatsächlich neues ZnO entsteht, das auf die vorhandenen ZnO -Kristallite epitaktisch aufwächst.

Es war nun von großem Interesse, die Abscheidebedingungen der Epitaxieschichten hinsichtlich der Abkühlgeschwindigkeit, Aufheiztemperatur, Haltezeit und dem Konzentrationsverhältnis von Bi_2O_3 zu $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ zu untersuchen.



10 µm

Abbildung 80: REM-Aufnahme einer Sandwichprobe aus ZnO-Keramik mit Si_2O_3 und $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ als Zwischenschicht



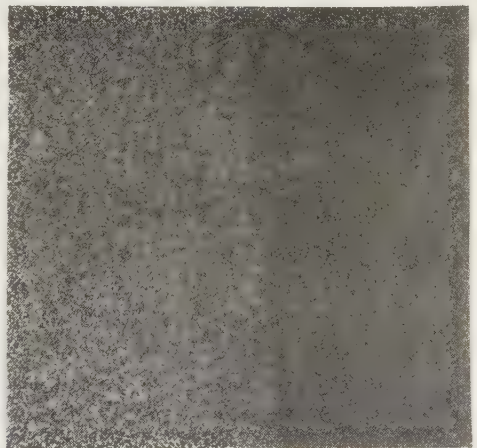
10 µm

Abbildung 81: Ausschnitt aus Abb. 80. Die Pfeile zeigen den Verlauf der Co-Grenze (Abb. 83)



10 µm

Abbildung 82: Zn-Verteilungsbild zu Abb. 81



10 µm

Abbildung 83: Co-Verteilungsbild zu Abb. 81

6.4.1 Einfluß der Temperaturbehandlung auf die Bildung der ZnO-Epitaxieschichten

Einfluß der Haltezeit:

Zunächst wurde untersucht, ob eine Änderung der Haltezeiten bei 950-1000°C die Bildung der Aufwachsschichten beeinflusst. Es zeigte sich, daß die Dicke der Epitaxieschichten nach Haltezeiten von 0, 2, 4 und 6 Stunden immer vergleichbar ist. Dieses Ergebnis bestätigt, daß oberhalb von 950°C das Gleichgewicht der hier betrachteten Reaktion,



noch ganz auf der Seite der Zink-Antimon-Verbindung $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ liegt und daher dieser Temperaturbereich keine Bedeutung für die Ausbildung der ZnO-Aufwachsschichten hat.

Einfluß der Haltetemperatur:

Bei einem Temperaturprogramm mit einer zweistündigen Haltezeit und einer zweistündigen Abkühlzeit ergab sich als Grenze für die Bildung der Epitaxieschichten eine Haltetemperatur von 800°C. Abbildung 84 zeigt, daß nach der Temperaturbehandlung bei 800°C die Oberflächen der polierten Keramik unverändert vorliegen. Die Co-dotierte ZnO-Keramik ist im oberen und unteren Bildteil zu erkennen. In der Bildmitte ist als heller Streifen die wismuthaltige Zwischenschicht abgebildet. Sie wird zur ZnO-Keramik hin durch völlig intakte Oberflächen begrenzt.

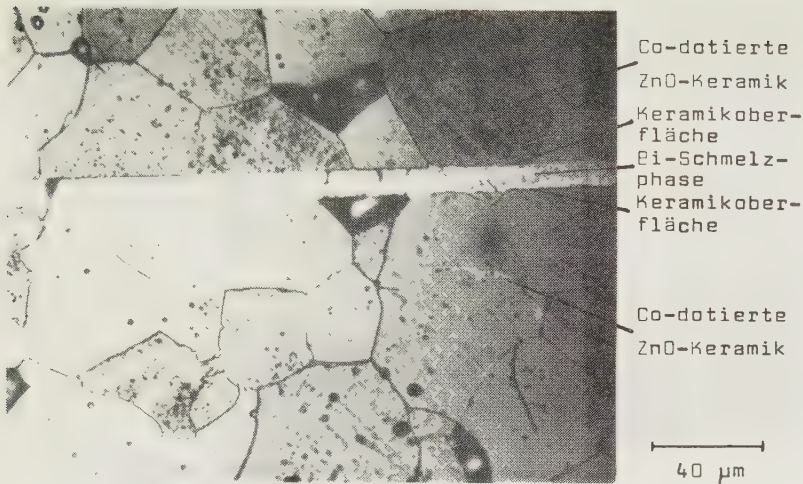


Abbildung 84: Sandwichprobe nach einer Temperatur-
behandlung bei 800°C mit unveränderter
Keramikoberfläche

Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit:

Untersuchungen, bei denen nach Erreichen einer Temperatur von 950°C ohne Haltezeiten die Abkühlgeschwindigkeiten variiert wurden, zeigten, daß sich bereits beim Abschrecken der Sandwichproben eine Reihe nadelförmiger Keime auf der ursprünglich polierten Keramikoberfläche bilden. Diese Keime, die in Abbildung 85 als Begrenzung zwischen der erstarrten Wismutoxidschmelze (heller Bereich in Bildmitte) und der dunkleren Keramik im oberen und unteren Bildteil zu erkennen sind, verwachsen bei einem längeren Abkühlprozeß zur eigentlichen Epitaxieschicht. In Abbildung 86 ist zum Vergleich eine Probe dargestellt, die innerhalb einer Stunde abgekühlt wurde. Bei einer Erhöhung der Abkühlzeit auf 2 und 6 Stunden werden Epitaxieschichten erhalten, die mit denen aus Abbildung 86 vergleichbar sind.

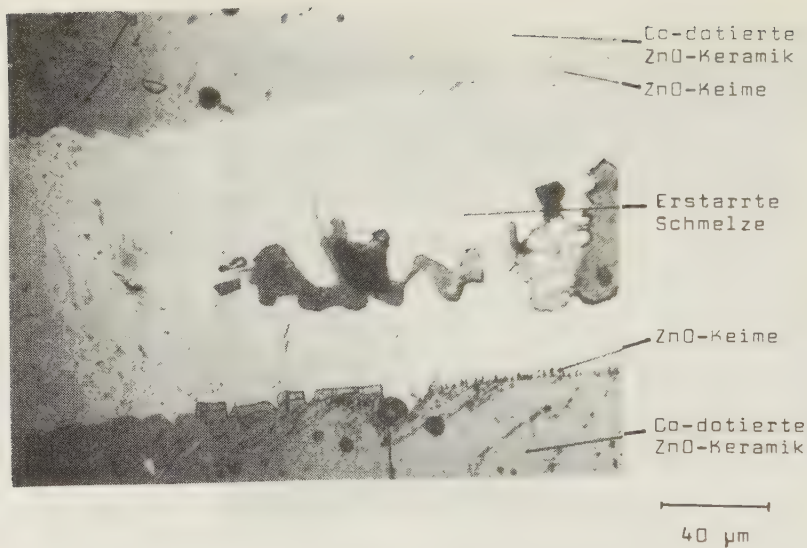


Abbildung 85: Sandwichprobe nach dem Abschrecken von 950°C

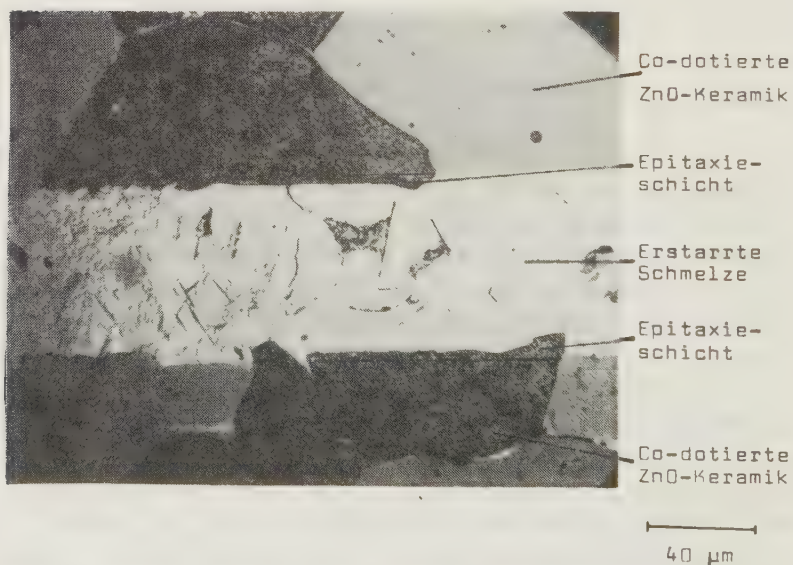


Abbildung 86: Sandwichprobe nach einem einstündigen Abkühlprozeß von 950°C auf Raumtemperatur

6.4.2 Einfluß des Bi_2O_3 : Spinell-Verhältnisses auf die Bildung der ZnO -Epitaxieschichten

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde das Konzentrationsverhältnis von Bi_2O_3 zu Spinell ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) zwischen den polierten Keramikscheibchen variiert. Die Zusammensetzung der verwendeten Gemische sind in Tabelle 17 aufgeführt. Daneben wurden auch Proben untersucht, die nur Bi_2O_3 als Zwischenschichtmaterial enthielten.

Bi_2O_3	:	$\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (Mol %)
5		1
10		1
15		1
30		1
40		1

Tabelle 17: Zusammensetzung des Zwischenschichtmaterials der Sandwichproben

Es zeigte sich bei diesen Experimenten, daß je nach Bi_2O_3 -Konzentration zwei unterschiedliche Prozesse beobachtet werden können:

Bei hohen Spinellkonzentrationen erfolgt die Bildung der Epitaxieschichten nach Gleichung 33. Das ZnO , das aus dem Spinell während der Abkühlphase gebildet wird, wächst auf die Keramikoberfläche auf. Da dies unterhalb von 900°C geschieht und die Diffusion von Kobalt in diesem Temperaturbereich sehr gering ist, sind die so erhaltenen ZnO -Schichten praktisch kobaltfrei.

Mit zunehmender Bi_2O_3 -Konzentration (ab einem Verhältnis Bi_2O_3 : Spinell = 30 : 1) findet daneben ein anderer Prozeß statt, der mit der Reaktion (33) nichts zu tun hat. Das Bi_2O_3 , das nun in großem Überschuß vorhanden ist,

löst ab ca 750°C (vergleiche 5.1 DTA-Untersuchungen) die ZnO-Keramik an und scheidet ZnO an anderen Stellen bei der Abkühlung wieder aus. Besonders bevorzugt werden Stellen angegriffen, wo zwei Körner aneinanderstoßen. Mit dem ZnO wird auch die Kobaltdotierung gelöst und so enthalten die entstehenden neuen Schichten ebenfalls Kobalt, wenngleich in geringeren Konzentrationen als die Keramik selbst. Dieser Prozeß findet bei Proben, die nur Bi_2O_3 enthalten, im Unterschied zur ZnO-Abscheidung nach Gleichung 33 bereits bei 800°C in vollem Ausmaße statt. Dies wird aus Abbildung 87 ersichtlich. Die Keramikoberfläche ist hier bereits deutlich angelöst und erste hellgrüne umgelöste Schichten sind zu erkennen.

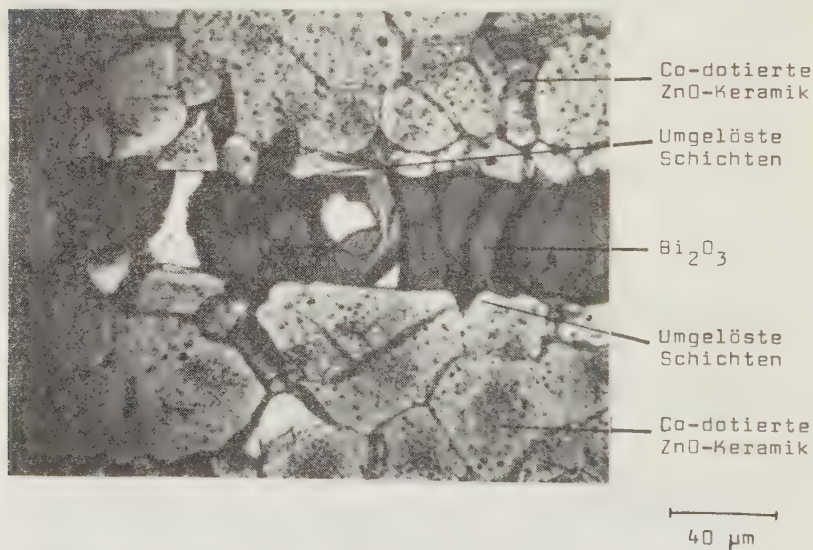


Abbildung 87: Sandwichprobe mit ausschließlich Bi_2O_3 in der Zwischenschicht nach einer Temperaturbehandlung bei 800°C

Es ist vorstellbar, daß dieser Prozeß bei hohen $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ -Konzentrationen in der Zwischenschicht nicht auftritt, da eine Sättigung der Bi_2O_3 -Schmelze durch Zinkionen aus der Spinellphase vorliegt. Erst wenn diese Sättigungsgrenze nicht mehr erreicht ist, wird die Keramikoberfläche angelöst.

Genauere Untersuchungen wurden im Elektronenmikroskop mit Hilfe der Röntgenmikroanalyse an zwei verschiedenen Proben nach derselben Temperaturbehandlung durchgeführt. Abbildung 88 zeigt eine Probe, die nur Bi_2O_3 in der Zwischenschicht enthält. Das ZnO -Korn, das hier an der Grenzfläche zur Bi_2O_3 -Schicht abgebildet ist, weist eine ca 4 μm dicke Aufwachsschicht auf. Der Kobaltkonzentrationsverlauf wurde durch Punktmessung der Kobalt-Impulsrate entlang der eingezeichneten Strecke bestimmt und ist in Abbildung 90 dargestellt. Am Übergang Korn-Aufwachsschicht nimmt die Kobaltkonzentration ab; Die Aufwachsschicht enthält etwa die Hälfte der ursprünglichen Kobaltkonzentration.

Abbildung 89 zeigt die zweite Probe, die Bi_2O_3 und $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ in einem Verhältnis von 5 : 1 in der Zwischenschicht enthält. Auf den beiden ZnO -Körnern in der Bildmitte sind deutlich Epitaxieschichten zu erkennen. Auch hier wurde der Verlauf der Kobaltkonzentration entlang der eingezeichneten Strecke aufgenommen und ist in Abbildung 90 im Vergleich zu den Ergebnissen der ersten Probe dargestellt. Während in der Probe, die nur Bi_2O_3 in der Zwischenschicht enthält, die Kobaltkonzentration von ursprünglich 3 At % in der Keramik auf 1.5 At % in der Aufwachsschicht zurückgeht, können bei der zweiten Probe nur noch 0.1 At % Kobalt in den Epitaxieschichten nachgewiesen werden.

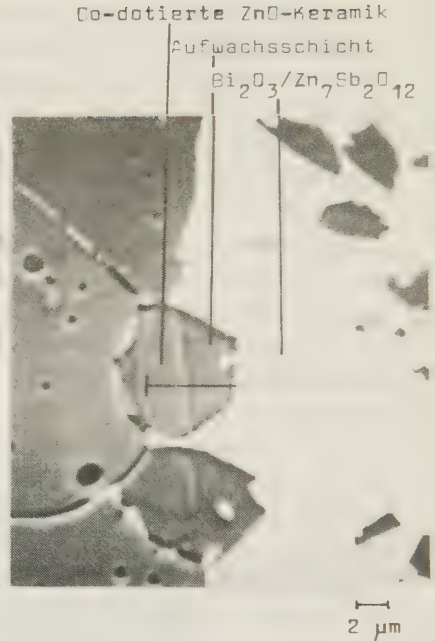
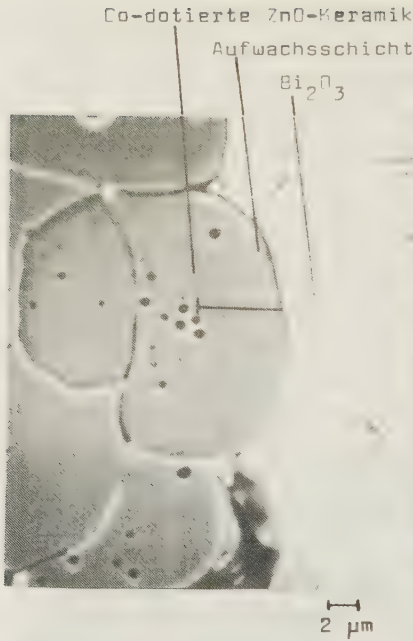


Abbildung 88: Sandwichprobe mit nur Bi_2O_3 in der Zwischenschicht
Abbildung 89: Sandwichprobe mit Bi_2O_3 und $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ in der Zwischenschicht

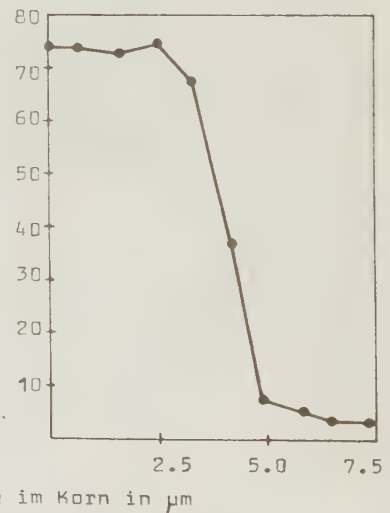
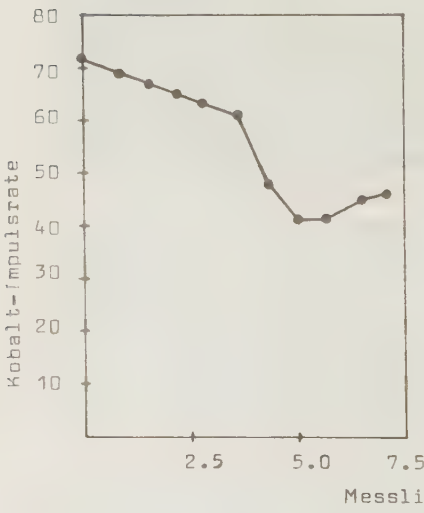


Abbildung 90: Kobaltkonzentrationsverlauf entlang der eingezeichneten Linien in den Abbildungen (a) und (b)

6.4.3 Der Einbau von Mangan in die ZnO-Epitaxieschichten

Die eigentliche Varistorkeramik ist ein wesentlich komplexeres System, als die hier vorgestellten Modellsysteme. Es ist daher vorstellbar, daß bei einer Bildung von Aufwachsschichten in einem realen Varistorsystem Dotierungen in die Aufwachsschichten miteingebaut werden können. Bestimmte Dotierungskomponenten, z.B. Mangan, setzen die elektrische Leitfähigkeit von ZnO drastisch herab und können die hohe Sperrfähigkeit der varistoraktiven Zonen verursachen. Ein Modellversuch, bei dem Mangan zusätzlich zu dem Bi_2O_3 und Spinell in die Zwischenschicht der Sandwichproben gebracht wurde, scheint den Einbau zu bestätigen. Die Verhältnisse sind allerdings sehr viel komplizierter, als beim Fehlen des Manganzusatzes. Es entstehen auch hier wieder Epitaxieschichten, in welche mit Sicherheit Mangan eingebaut ist (Gelbfärbung). Teilweise scheint Mangan aber auch Kobalt aus dem ursprünglich dotierten Material verdrängt zu haben, insbesondere entlang von Korngrenzen. Dies wird im Gefügedünnschliff in Abbildung 91 an Hand der deutlichen Gelbfärbung sichtbar.

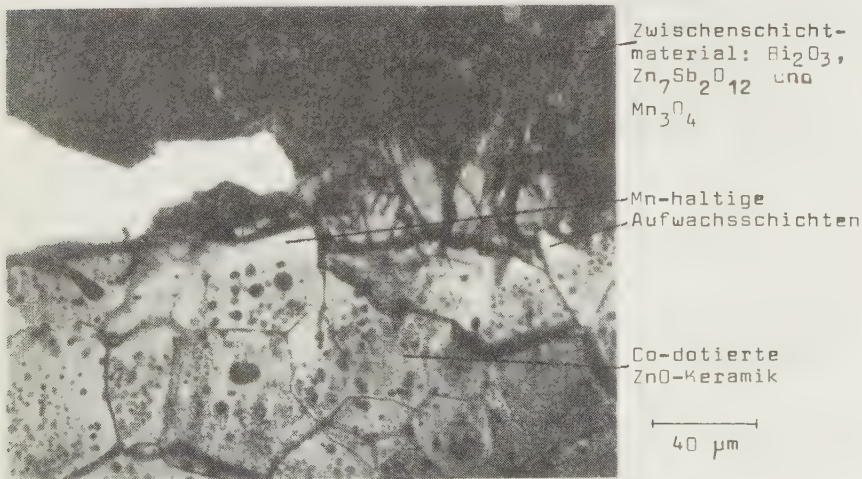
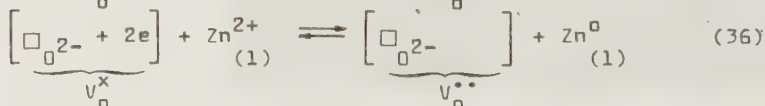
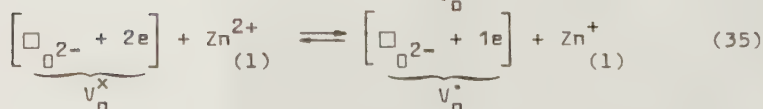
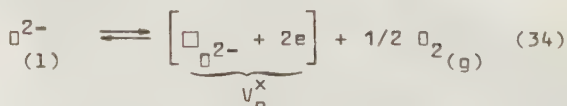


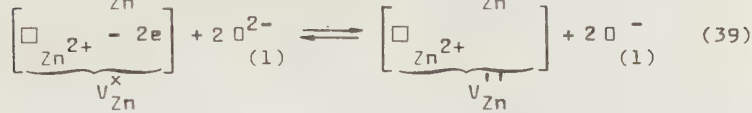
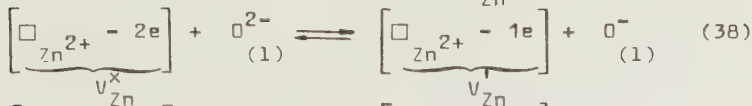
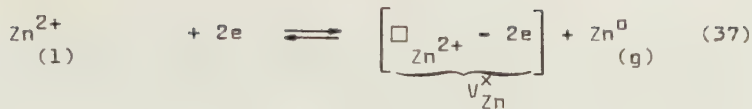
Abbildung 91: Sandwichprobe, die neben Bi_2O_3 und $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ auch Mn_3O_4 als Zwischenschichtmaterial enthält

6.4.4. Elektrische Messungen an den ZnO-Epitaxieschichten

Die Modellexperimente mit ZnO-Aufwachsschichten haben den eindeutigen Nachweis erbracht, daß die nach Gleichung 33 vermutete Abscheidung von neuem ZnO auf bereits ausgebildeten ZnO-Körnern während der Abkühlphase tatsächlich erfolgt. Nach diesem Ergebnis war es höchst interessant, die elektrische Leitfähigkeit dieser ZnO-Schichten zu ermitteln, da ein Zusammenhang mit dem Varistoreffekt erwartet werden konnte. Wie in Kapitel 6.4 bereits kurz angedeutet, sollten diese ZnO-Schichten aus theoretischen Überlegungen hochohmiger sein als die als Kristallisationsbasis dienenden ZnO-Körner. Diese Vorstellung beruht auf Berechnungen der Fehlstellengleichgewichte in ZnO bei hohen Temperaturen (2).

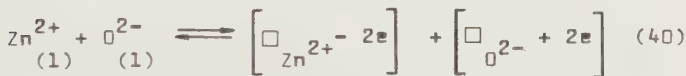
Zinkoxid ist als Eigenfehlstellen-Halbleiter bekannt. Ein Sauerstoffdefizit führt in dem nun nichtstöchiometrischen Zinkoxid zur Bildung donatorwirksamer Störstellen. Hierbei ist noch nicht entschieden, ob Sauerstofflücken oder Zink auf Zwischengitterplätzen die wirksamen Donatoren sind. Nach neuerer Literatur (33, 34) wird auf Grund von Elektronenspinresonanz-Messungen ersterer Deutung der Vorzug gegeben. Danach wäre ZnO entgegen früherer Anschauungen (35-37) in einem Schottkydefektmodell zu verstehen, in dem Sauerstofflücken $\square_{\text{O}}^{2-}$ und Zinklücken $\square_{\text{Zn}}^{2+}$ in folgenden Gleichgewichten vorliegen können:





(1) = Gitterplatz, (g) = Gas

Für die Bildung von Schottkyfehlstellenpaaren gilt:



Demnach stehen Sauerstofflücken und Zinklücken in einem Massenwirkungsgleichgewicht:

$$\frac{\left[\square_{\text{O}^{2-}} + 2e \right]}{\left[\text{O}^{2-}_{(1)} \right]} \cdot \frac{\left[\square_{\text{Zn}^{2+}} - 2e \right]}{\left[\text{Zn}^{2+}_{(1)} \right]} = K_s \quad (41)$$

Da die Konzentrationen an Fehlstellen gegenüber der Konzentration an (O^{2-}) - bzw. (Zn^{2+}) -Ionen auf Gitterplätzen sehr gering ist, kann $[O^{2-}][Zn^{2+}]$ als konstant angenommen werden. Damit folgt:

$$\left[[O^{2-} + 2e] \right] \left[[Zn^{2+} - 2e] \right] = K_s$$

oder in anderer Schreibweise:

$$\begin{bmatrix} V_O^x \\ V_{Zn}^x \end{bmatrix} = K_s \quad (42)$$

Die Massenwirkungskonstante K_s ist eine Funktion der Temperatur. Für die Bildung der Schottkyfehlerpaare gilt:

$$n_s \approx N \exp (-E_s / 2 RT) \quad (43)$$

n_s = Zahl der Schottkyfehlerpaare, N = Zahl der Gitterplätze, E_s = Bildungsenergie der Schottkyfehlerpaare

Die bei tiefen Temperaturen gitterneutralen Defekte V_O^x und V_{Zn}^x spalten bei hohen Temperaturen Ladungsträger ab. Dabei werden Sauerstofflücken zu Donatoren und Zinklücken zu Akzeptoren. Da zwei Ionisierungsstufen im Spiel sind müssen in einer Gesamtbilanz einfach und zweifach geladene Terme berücksichtigt werden.

$$n + V_{Zn}' + 2 V_{Zn}'' = p + V_O^\bullet + 2 V_O^{\bullet\bullet} \quad (44)$$

n = freie Elektronenanzahl

V_{Zn}' = einfach mit Elektron besetzte Zinklücke (Akzeptor)

V_{Zn}'' = zweifach mit Elektron besetzte Zinklücke

$V_O^\bullet$ = von einem Elektron befreite Zinklücke (Donator)

$V_O^{\bullet\bullet}$ = zweifach ionisierte Sauerstofflücke

p = positive Ladungsträgerkonzentration

Die Konzentrationen der einzelnen Ladungsträger lassen sich aus den jeweiligen Massenwirkungsbeziehungen für die einzelnen geladenen Terme berechnen. Die Massenwirkungskonstanten enthalten die Aktivierungsenergien des Ionisierungsvorganges der einzelnen Terme. Damit können die von der Temperatur abhängigen Termnagen im Bänderschema (38) bestimmt werden (Abbildung 92)

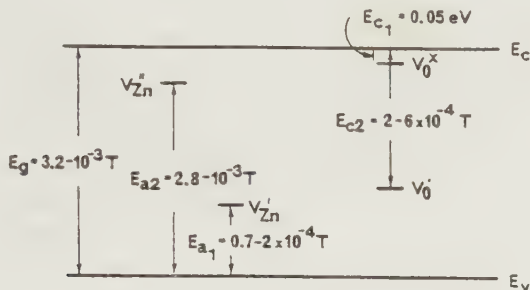


Abbildung 92: Schottkyfehlstellen in Zinkoxid (38).

Die Energiewerte gelten für Raumtemperatur

Der Gang dieser Berechnungen ist in (2) erläutert.

In Abbildung 93 (aus 2) sind die berechneten temperaturabhängigen Konzentrationen der einzelnen Ladungsträger in ZnO dargestellt.

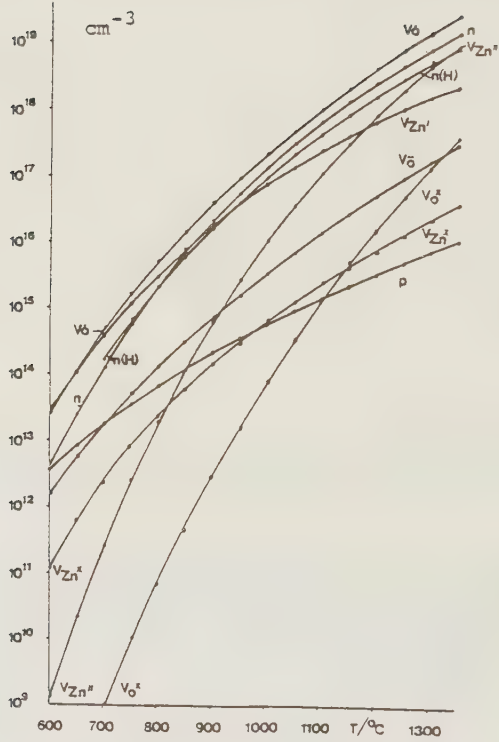


Abbildung 93: Berechnete Isobaren ($p_{O_2} = 0.2 \text{ bar}$) der temperaturabhängigen Konzentrationen von Eigendefekten und Ladungsträgern in ZnO

Es ist erkennbar, daß die Konzentration der Defekte bei sinkender Temperatur, also beim Abkühlen, im Gleichgewicht abnehmen muß. Kann aber die Einstellung der jeweiligen Gleichgewichte wegen kleiner Diffusionskoeffizienten der beteiligten Ionensorten dem Temperaturverlauf nicht folgen, so werden Hochtemperatur-Defektkonzentrationen eingefroren und dadurch eine hohe Leitfähigkeit bei Raumtemperatur erzeugt. Dies ist bei ZnO der Fall (2). Entsteht nun bei relativ niedrigen Temperaturen bis 850°C neues ZnO auf ZnO-Kristalliten, deren Fehlstellenkonzentrationen bei hohen Temperaturen eingefroren wurden, so ist ein beträchtlicher Leitfähigkeitsunterschied zu erwarten. Vorstellungsgemäß sollten hochohmige Epitaxieschichten auf leitfähigen ZnO-Körnern aufwachsen. Diese Hypothese sollte experimentell überprüft werden.

Hierfür wurden elektrische Messungen an den Aufwachsschichten durchgeführt. Dies geschah mit Hilfe eines Mikromanipulators, der es erlaubt, unter einem Mikroskop dünne Wolframspitzen als Kontakte auf die Keramik aufzusetzen und so die elektrische Leitfähigkeit zu messen (Abbildung 95). Leider bilden sich zwischen den Wolframspitzen und der Keramik Oberflächensperrschichten, so daß auf diese Weise keine saubere Messung zu Stande kommt. Um dieses Problem lösen zu können, wurden an die Wolframdrähte kleine Indium-Gallium-Tröpfchen angebracht. Indium-Gallium bildet sehr gute Kontakte auf ZnO-Keramik. Auf diese Weise konnte allerdings auch kein eindeutiges Ergebnis erzielt werden, da die Aufwachsschichten so dünn sind, daß ein genaues Aufsetzen der Spitzen nie garantiert ist und man somit nicht weiß, wo gerade gemessen wird.

Eine Lösung des Problems konnte schließlich erreicht werden, indem die Keramik mit einem Lack überzogen wurde, der mit Hilfe der feinen Wolframspitzen dort weggekratzt wurde, wo eine Kontaktierung erwünscht war. Die Keramik wurde anschließend mit Aluminium, das einen niederohmigen Kontakt auf der Keramik bildet und einer zusätzlichen Schicht Silber bedampft. Der Lack und die überschüssige

Metallisierung wurden mit Aceton abgelöst, so daß nur die Kontakte erhalten blieben.

Die Meßanordnung ist in Abbildung 95 photographiert (ohne Kennlinienmeßgerät). Die Probe wird unter das Mikroskop (a) auf den runden Probenträger (b) gelegt. Sie kann mit Hilfe der Wolframspitzen (c) kontaktiert werden. Die Justierung dieser Kontakte erfolgt über die Schrauben (d), die an den Halterungen der Spitzen angebracht sind. Der Schaltplan dieser Meßanordnung ist in Abbildung 94 skizziert.

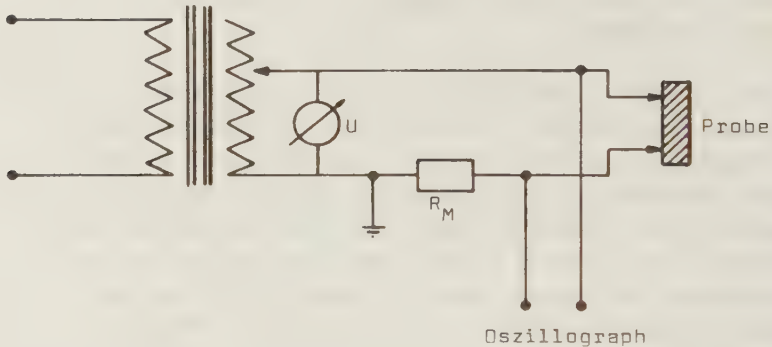
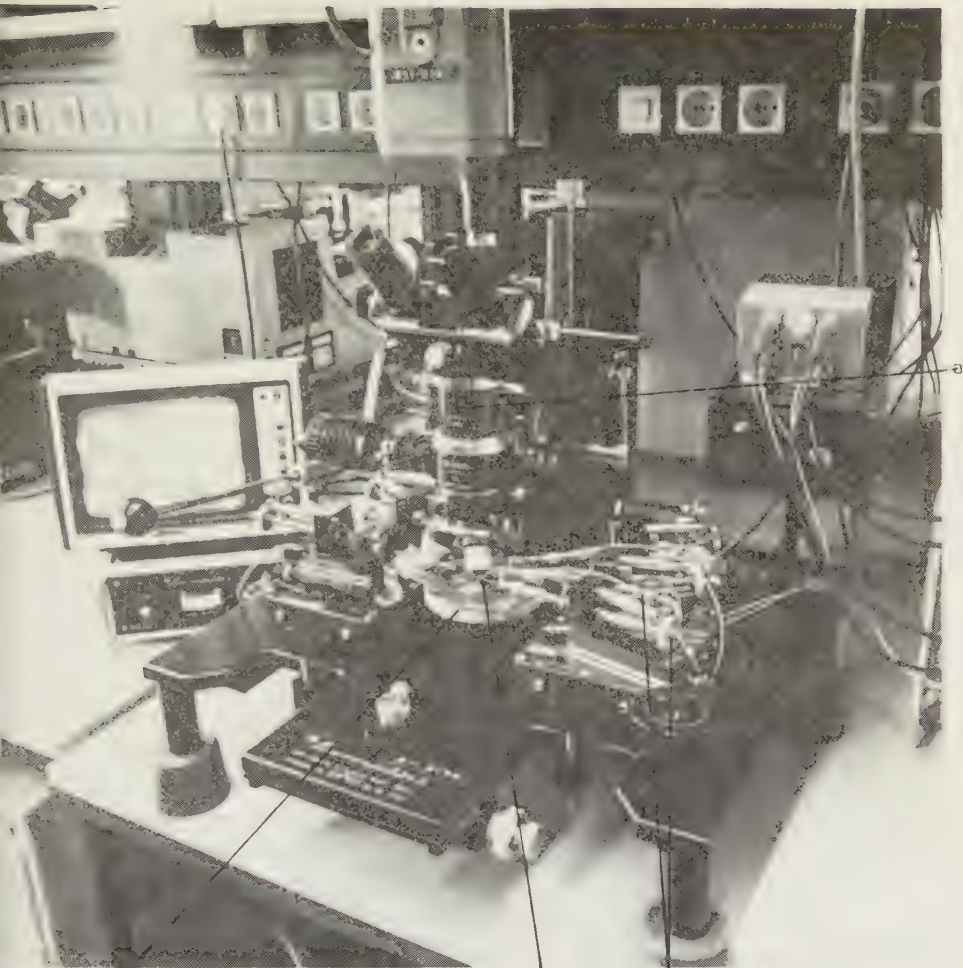


Abbildung 94: Schaltplan der Meßanordnung in Abb. 95



b

c

d

Abbildung 95: Anordnung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der ZnO-Epitaxieschichten

a = Mikroskop

b = Probenträger

c = Wolfram-Kontaktspitzen

d = Justierschrauben für die Wolfram -
Kontaktspitzen

Abbildung 96 zeigt eine Sandwichprobe mit einer charakteristischen Meßstrecke. Substratkorn und Aufwachsschicht sind mit Al/Ag-Kontakten versehen. Der rechte Kontakt (b) liegt zusätzlich zur Aufwachsschicht auf der feinkörnigen, nachweislich isolierenden Bi_2O_3 -Zwischenschicht auf.

Abbildung 97 zeigt die U-I-Kennlinie dieser Meßstrecke. Es ergibt sich entgegen der Erwartung eines hochohmigen Verhaltens der Aufwachsschicht eine niederohmige Charakteristik. Der Probenwiderstand liegt bei 1.25 K Ω . Die Messung auf einem ZnO-Korn ohne Aufwachsschicht mit annähernd gleicher Kontaktfläche ergibt den sehr ähnlichen Wert von 1 K Ω (Abbildungen 98 und 99). Demnach scheinen obige Überlegungen für die betrachteten Aufwachsschichten nicht zuzutreffen. Dies gilt auch für Proben, die Mangan in die Epitaxieschicht eingebaut hatten (Abbildung 91).

Die Modellvorstellung konnte also auf diese Weise nicht bewiesen werden. Mit endgültigen Folgerungen daraus muß man allerdings vorsichtig sein. Man könnte vermuten, daß die im Modellexperiment entstehenden Epitaxieschichten nicht im thermischen Gleichgewicht wachsen und daher auch nicht die hierfür berechneten geringen Defektkonzentrationen vorliegen. Die Schichten könnten aus einer übersättigten Schmelze sehr schnell und deshalb mit stark gestörtem Gitter auskristallisieren. Dies hätte eine hohe Defektkonzentration zur Folge. Im realen Varistor würde die Dicke der Epitaxieschichten, falls solche gebildet werden, wesentlich geringer sein und im Bereich einiger hundert Å liegen. Die Ausscheidebedingungen könnten hier eher denen eines thermischen Gleichgewichts entsprechen.

Andererseits wäre es auch denkbar, daß im realen Varistor Epitaxieschichten nicht am Varistormechanismus beteiligt sind. Ein mögliches Argument hierfür liefert die experimentell ermittelte sehr enge Verteilung der Varistoransprechspannung der Korngrenzenpaare (1) von von 3.5 V. Epitaxieschichten entstehen vorstellungs-

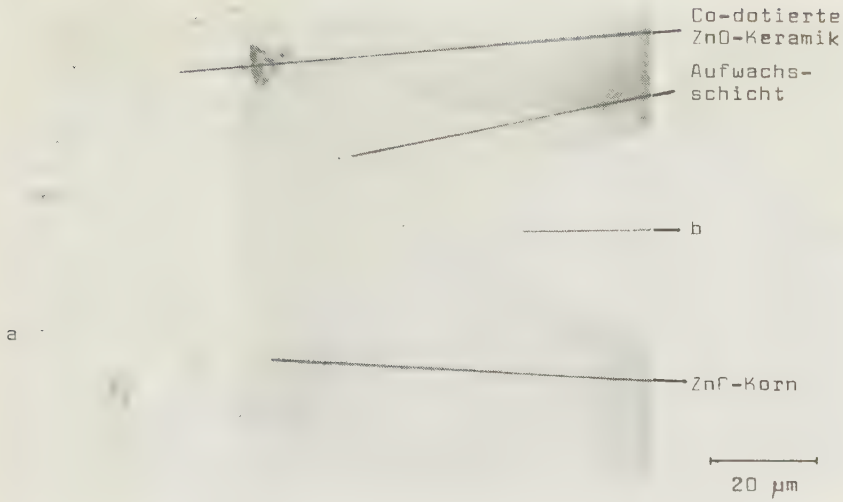


Abbildung 96: Kontaktiertes ZnO-Keramik Korn mit einer Aufwachsschicht. (a und b = Al/Ag-Kontakte)

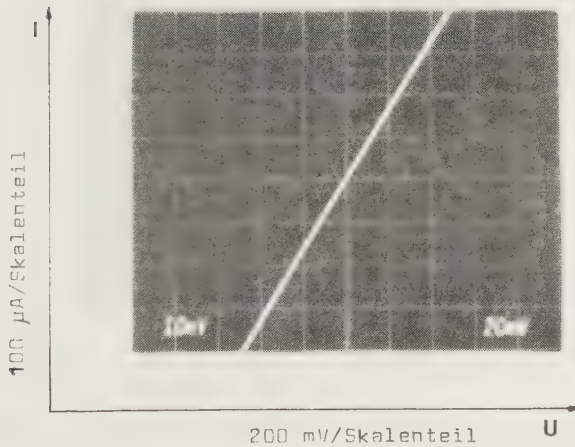


Abbildung 97: Gemessene Strom-Spannungsabhängigkeit zwischen Korn und Aufwachsschicht in Abbildung 96

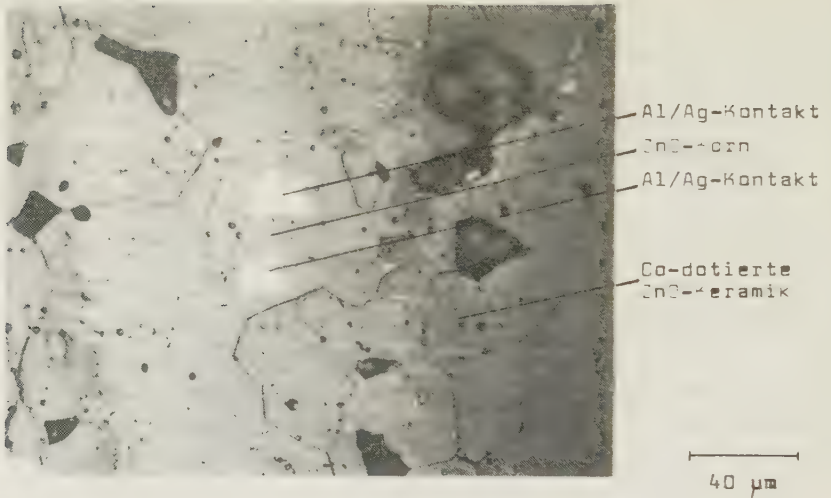


Abbildung 98: Meßstrecke innerhalb eines kontaktierten ZnO-Korns einer Co-dotierten ZnO-Keramik

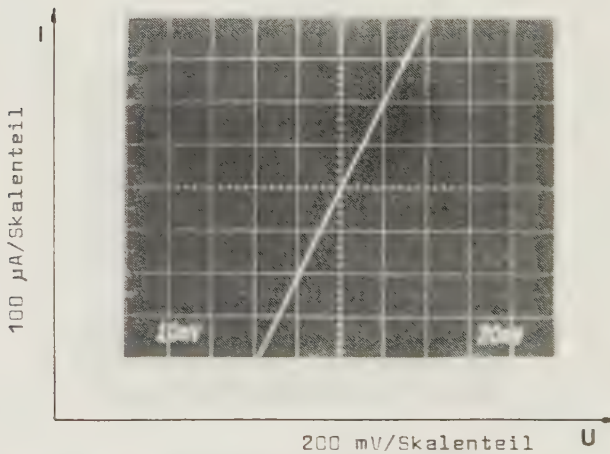


Abbildung 99: Gemessene Strom-Spannungsabhängigkeit an den kontaktierten ZnO-Korn aus Abbildung 98

gemäß aus den zwischen den ZnO-Körnern liegenden flüssigen Wismutoxidfilmen, die ihrerseits mit statistisch verteilter Dicke vorliegen sollten, so daß die Aufwachsschichten ebenfalls unterschiedliche Dicke aufweisen müßten. Dies hätte aber wieder stark streuende Ansprechspannungen zur Folge.

Nimmt man jedoch an, daß die wachsenden ZnO-Kristallite während der Gefügeausbildung die Wismutoxidschmelze in Zwickelbereiche verdrängen, so wäre es auch vorstellbar, daß sich darin gelöstes ZnO dort, d. h. an Stellen, die für den Varistoreffekt nicht maßgeblich sind, niederschlägt. Ein derartiger Abscheideprozeß scheint bei Varistorsystemen mit hohem Bi_2O_3 -Anteil beobachtbar zu sein. Der in Abbildung 100 eingekreiste Bereich, der in Abbildung 101 vergrößert dargestellt ist, zeigt eine mit rekristallisierter Wismutoxidschmelze ausgefüllte Zwickelzone. Die angrenzenden ZnO-Körner weisen deutliche Ausbuchtungen an der Oberfläche auf. Möglicherweise sind sie auf einen solchen ZnO-Abscheideprozeß zurückzuführen.

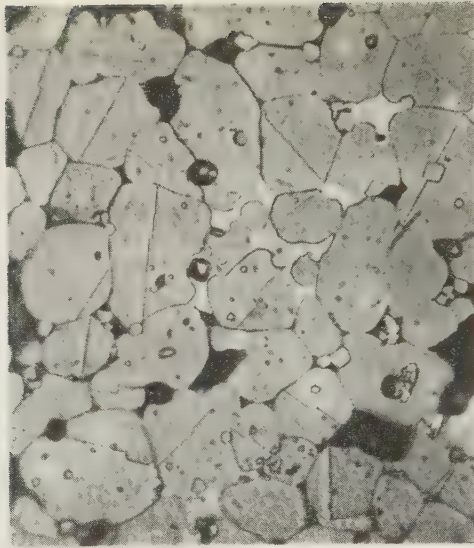


Abbildung 100: Gefügebild einer Varistorkeramik mit hohem Bi_2O_3 -Anteil. Der eingekreiste Bereich zeigt ZnO -Kornoberflächen, auf denen sich möglicherweise Aufwachsschichten gebildet haben

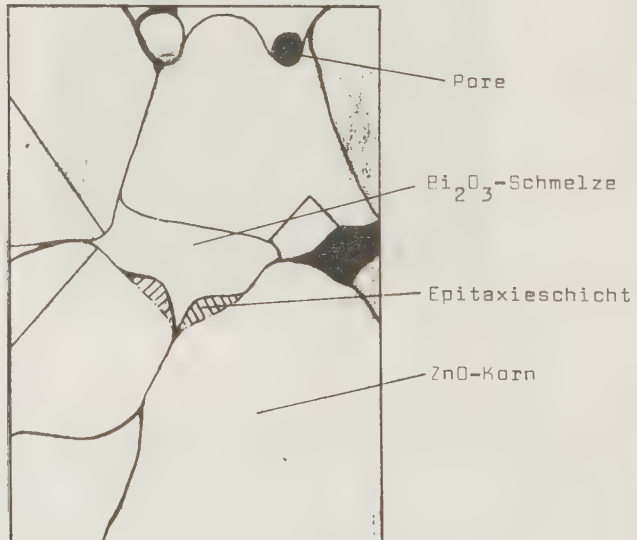


Abbildung 101: Ausschnitt aus Abbildung 100

7 ANHANG

7.1 Elektrische Leitfähigkeit von ZnO-Keramik bei hohen Temperaturen

Die im folgenden beschriebenen Leitfähigkeitsmessungen waren ursprünglich nicht geplant und haben orientierenden Charakter. Deshalb werden sie hier nur in einem Anhang angefügt. Die Ergebnisse der Messungen an Pr-dotierten ZnO-Proben zeigen jedoch, daß es in einer zukünftigen Untersuchung lohnend sein wird, die elektrische Leitfähigkeit derart dotierter ZnO-Keramik im Detail zu studieren.

Bei den in Kapitel 4.2 beschriebenen DTA-Untersuchungen wurde im System $\text{ZnO-Pr}_{6011}\text{O}$ eine stufenweise Sauerstoffabgabe mit steigender Temperatur festgestellt. Da ZnO, wie in Kapitel 6.4.4 ausgeführt, infolge eines Sauerstoffdefizits n-typ-leitfähig ist, sollte sich diese Sauerstoffabgabe des Praseodymoxids auf die Leitfähigkeit von ZnO auswirken. Es wurde vermutet, daß der beim Aufheizen angebotene Sauerstoff die Sauerstofflücken im ZnO-Gitter besetzt. Der Temperaturgang der Leitfähigkeit sollte deshalb bei Pr-dotiertem ZnO von dem bei undotiertem abweichen.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde die Leitfähigkeit einer mit 1 At % Praseodym dotierten ZnO-Probe im Vergleich zu der einer undotierten in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Da sich die Defektgleichgewichte in ZnO pO_2 -abhängig einstellen, wurde auch der Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks auf die Leitfähigkeit dieser Präparate untersucht.

Die Messungen erfolgten nach der Vierpunktmethode (van der Pauw). Zur Kontaktierung der Proben wurde ein spezielles Verfahren entwickelt; Die Platindrähte, die als Kontakte dienten, wurden bei der Keramikherstellung in die Proben mit eingesintert (Kapitel 4.6).

In Abbildung 102 ist die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten Proben in Luft dargestellt. Die Leitfähigkeit von reinem ZnO nimmt erwartungsgemäß mit der Temperatur zu. Die Pr-haltige Probe zeigt gegenüber der undotierten Probe eine erhöhte Leitfähigkeit, die bis 800°C kontinuierlich ansteigt, von 800°C bis 900°C einen gleichbleibenden Wert annimmt und zwischen 900°C und 1000°C sogar leicht absinkt. Ab 1000°C nimmt die Leitfähigkeit weiter kontinuierlich zu.

Dieses Resultat steht im Einklang mit den Ergebnissen der DTA-Untersuchungen. Hier wurde in einem Temperaturbereich um 1000°C ein endothermer Prozeß beobachtet, der auf die Bildung der flächenzentrierten, kubischen β -ss-Phase (Stabilitätsbereich: $\text{PrO}_{1.72}$ - PrO_2) unter Sauerstoffabgabe zurückgeführt werden konnte. Diese Umwandlung ist mit der stärksten beobachtbaren Enthalpieänderung verbunden. Wenn das Plateau in der Leitfähigkeitskurve auf dieser Sauerstoffabgabe beruht, dann sollte es sich bei vermindertem p_{O_2} verstärkt auftreten.

Abbildung 103 zeigt die Leitfähigkeit Pr-dotierter ZnO-Keramik in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. In Abbildung 104 ist im Vergleich dieselbe Abhängigkeit für undotiertes ZnO dargestellt. Bei beiden Systemen nimmt die Leitfähigkeit mit zunehmenden p_{O_2} ab. Das Plateau in den Leitfähigkeitskurven der Pr_2 -dotierten Proben wird mit abnehmenden p_{O_2} immer ausgeprägter. Damit scheint sich zu bestätigen, daß die Sauerstoffabgabe des Praseodymoxids im Temperaturbereich um 1000°C tatsächlich die Leitfähigkeit von ZnO herabsetzt.

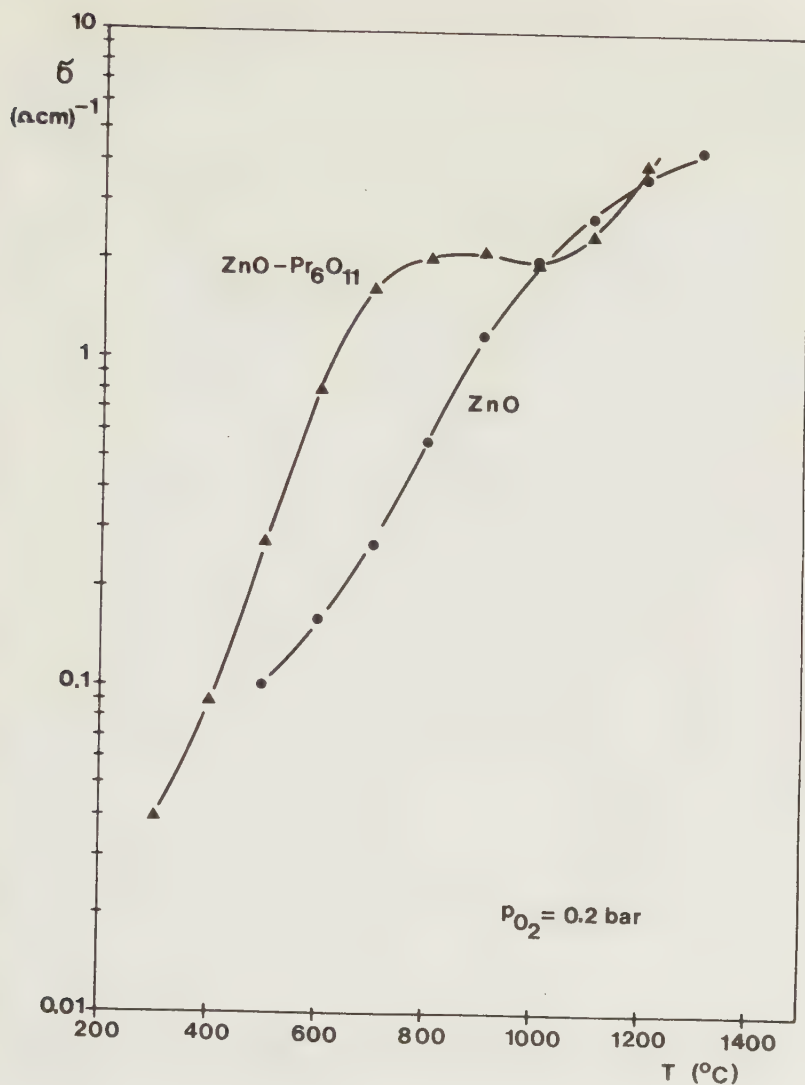


Abbildung 102: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit undotierter und Pr-dotierter ZnO-Keramik

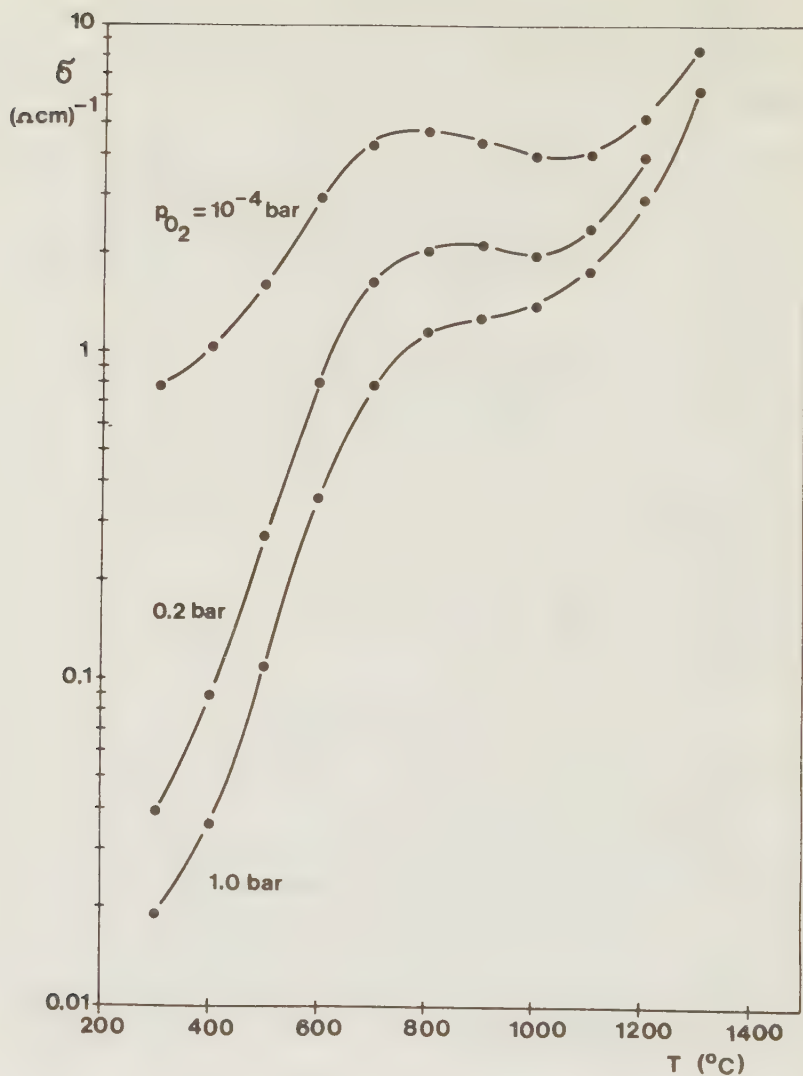


Abbildung 103: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit Pr-dotierter ZnO-Keramik bei unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck

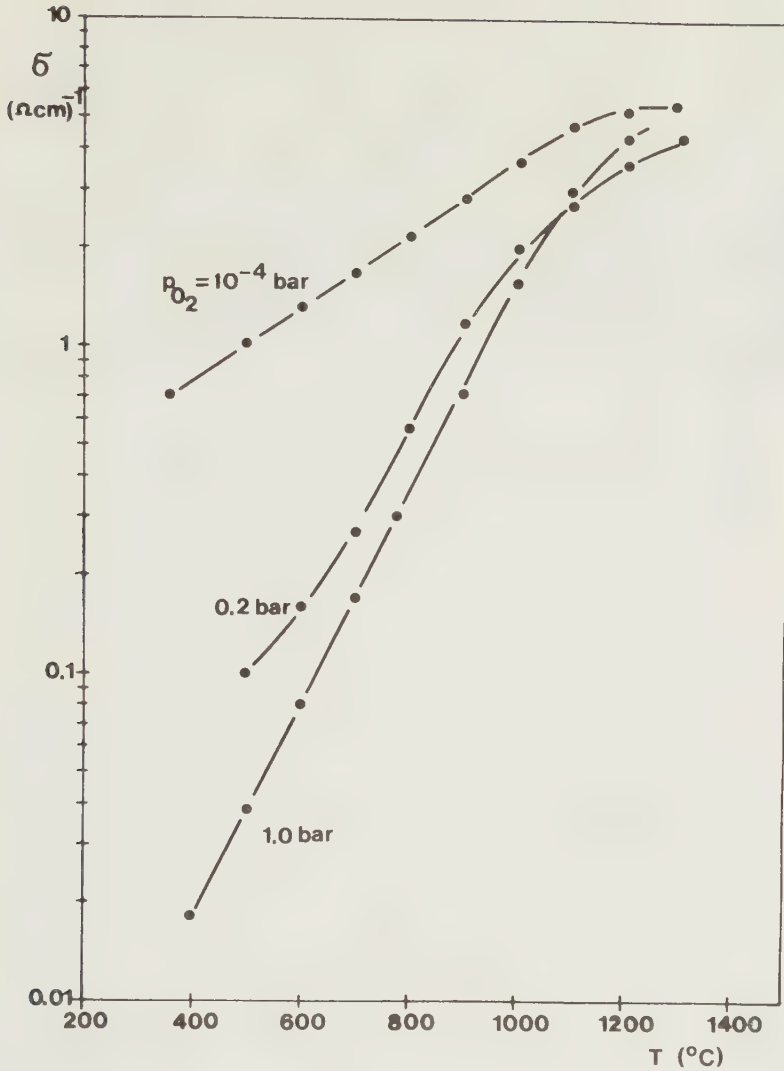


Abbildung 104: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit undotierter ZnO-Keramik bei unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck

Parallel zu diesen Untersuchungen wurden weitere Messungen an den binären Systemen $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$ und $\text{ZnO-Mn}_3\text{O}_4$ durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Form einer Arrhenius-Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit über der reziproken absoluten Temperatur in den Abbildungen 105-109 zusammengestellt. Sie können hier nicht diskutiert werden, da die für die elektrische Leitfähigkeit mitbestimmende Größe der temperaturabhängigen Ladungsträgerbeweglichkeit nicht verfügbar ist. Die hierfür notwendigen, aufwendigen Hochtemperatur-Halleffekt-Messungen hätten den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschritten

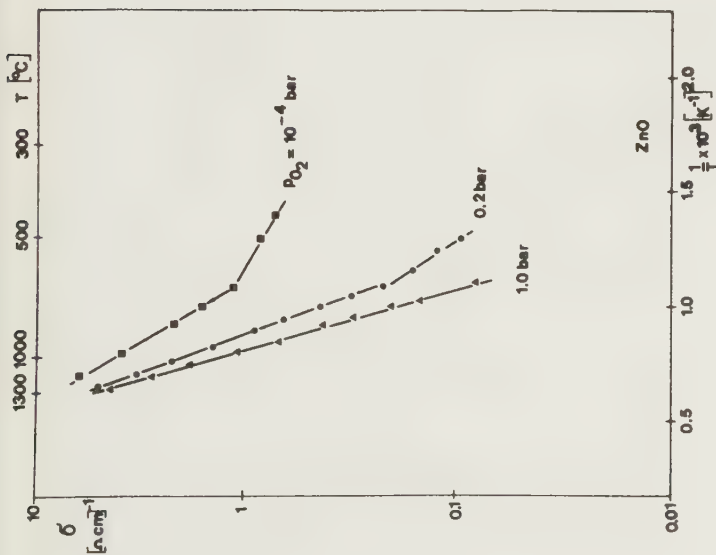


Abbildung 105: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von reinem ZnO

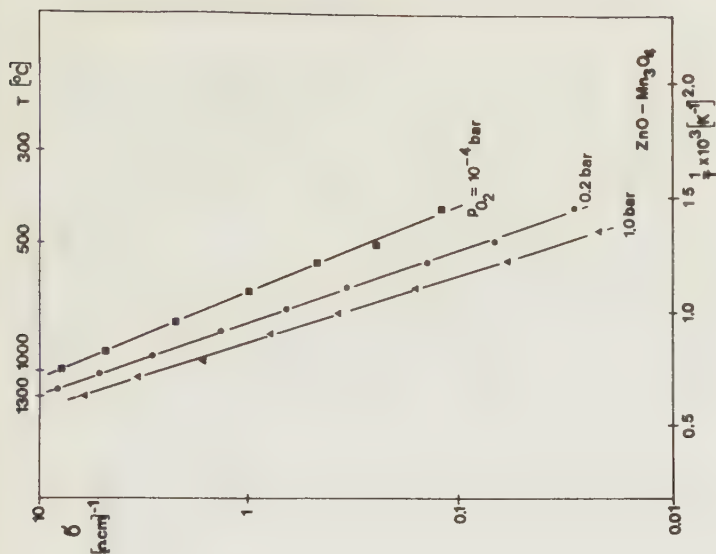


Abbildung 106: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Mn-dotierter ZnO-Keramik

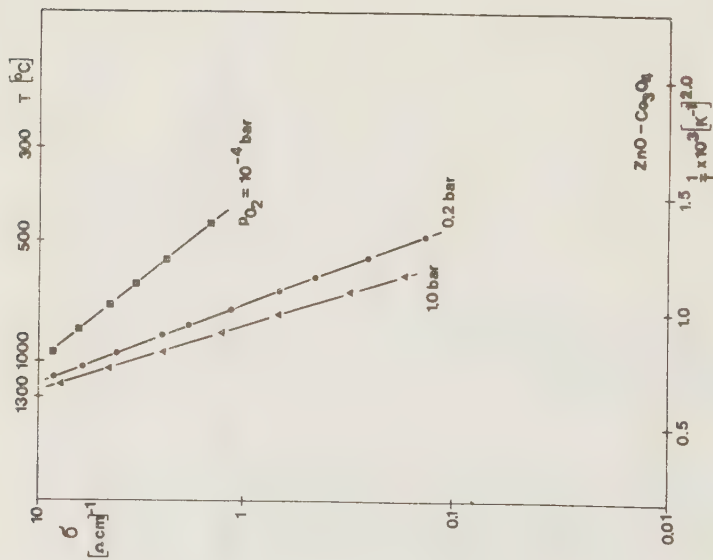


Abbildung 107: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit Co-dotierter ZnO-Keramik

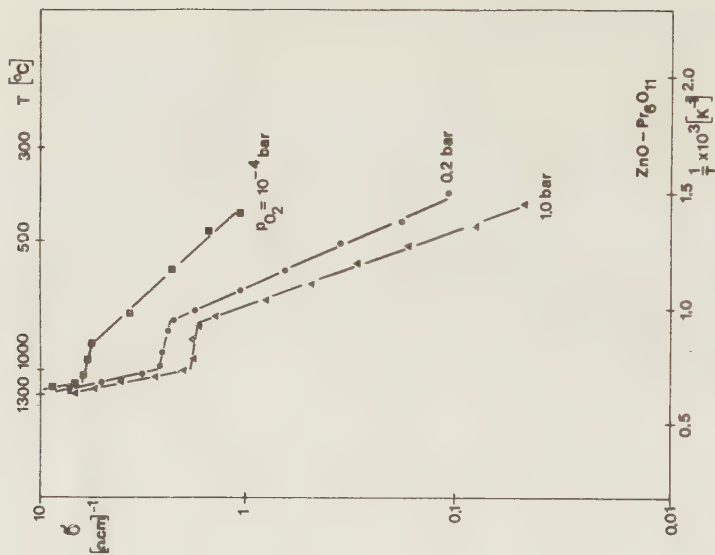


Abbildung 108: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Pr-dotierter ZnO-Keramik

8. Literaturverzeichnis

1. R. Einzinger, Ber. Dt. Ker. Ges., 52 (7), 244 (1975)
2. R. Einzinger, Nichtlineare elektrische Leitfähigkeit von dotierter ZnO-Keramik, Dissertationsarbeit, Technische Universität München, Fakultät für Physik (1982)
3. G. C. Kuczynski, Trans. AIME, 185, 169 (1949)
4. Kingery, Bowen, Uhlman, Introduction to Ceramics, Wiley and Sons, New York (1960)
5. R. Coble, J. Am. Ceram. Soc., 41, 56 (1958)
6. W. D. Kingery, M. Berg, J. Appl. Phys., 26, 1205 (1955)
7. L. Johnson, J. Cutler, J. Am. Ceram. Soc., 46, 541 (1963)
8. W. D. Kingery, J. Appl. Phys., 10, 301 (1959)
9. R. J. Brook, Treatise on Materials Science and Technology, Volume 9, Academic Press New York, London, San Francisco
10. R. L. Fullmann, Trans. AIME, 197, 447 (1953)
11. P. M. Henninger, Rev. Sci. Instrum., 44 (6), 698 (1973)
12. S. Somiya, Shin-ichi Hirano, H. Fukuyo, Rept. RLEM NoD, 79 (1978)
13. K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen (Heidelberg, New York 1966)
14. J. Robin, Ann. Chim. (Paris) 10, 400 (1955)
15. B. G. Hyde, D. J. M. Bevan, L. Eyring, Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A 259, No 1106, 583 (1966)
16. Dr. Eberspächer, Siemens Analysenmitteilung No 7182
17. E. M. Levin, R. S. Roth, J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A 68 (2), 189 (1964)
18. W. B. White, K. W. Mc. Ilvried, Trans. Brit. Ceram. Soc., 64 (10), 526 (1965)
19. J. W. Stout, J. Chem. Phys., 31, 709 (1959)
20. R. A. Ford, Ber. Bunsengesell. Phys. Chem., 67, 460 (1963)
21. H. Kasper, Mh. Chem., 98 (4), 1206 (1967)
22. G. F. Hüttig, Arch. Metallkunde, 2, 93 (1948)
23. G. C. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 48, 214 (1945)
24. T. K. Gupta, R. L. Coble, J. Am. Ceram. Soc., 51, 521 (1968)

25. S. K. Dutta, R. M. Spriggs, Mat. Res. Bull., 4, 797 (1969)
26. A. L. Sheinkman, F. P. Sheinkman, I. P. Dobrovol'ski, G. R. Zvyagina, Inorg. Mat., 13 (8), 1171 (1977)
27. M. Matsuoka, Jpn. J. Appl. Phys., 10 (6), 736 (1971)
28. L. M. Levinson, H. R. Philipp, GE Rept. No 75 CRD 049 (1975)
29. D. R. Clarke, J. Appl. Phys., 49, 2407 (1978)
30. R. Einzinger, Appl. Surf. Sci., 3, 390 (1979)
31. M. Inada, Jpn. J. Appl. Phys., 18(8), 1439 (1979)
32. F. W. Kleinlein, R. Helbig, Z. Phys., 266, 201 (1974)
33. D. H. Kasai, Phys. Rev., 130 (3), 989 (1963)
34. A. Hausmann, Z. Phys., 21, 217 (1975)
35. A. R. Hutson, Phys. Rev., 108, 222 (1957)
36. G. P. Mohanty, L. V. Azéroff, J. Chem. Phys., 35, 1268 (1961)
37. K. Hoffmann, D. Hahn, Phys. Stat. Sol.(a), 24, 637 (1974)
38. K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen (New York 1964)

Mein Dank gebührt Herrn Prof. Dr. A. Weiß und Herrn Dr. H. Thomann für die Anregung und die Betreuung der vorliegenden Arbeit.

Herrn Prof. Dr. A. Weiß und Herrn Dr. R. Einzinger sei für wertvolle und umfassende Diskussionsbeiträge und Ergänzungen ausdrücklich gedankt.

Für aufschlußreiche analytische Untersuchungen möchte ich mich bedanken:

Bei Frau Dr. E. Wannemacher für die DTA-Untersuchungen,

bei Herrn Dr. Oppolzer für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen,

bei Herrn Dr. Göbel für die Röntgendiffraktometer-Analysen,

bei Herrn Burger und Herrn Dr. Meyer für die Arbeiten am Rasterelektronenmikroskop,

sowie bei Herrn Ivers für vergleichende Messungen der elektrischen Leitfähigkeit am Institut für Werkstoffwissenschaften in Erlangen.

Lebenslauf

- 20.3.1953 geboren in Rio de Janeiro (Brasilien)
als Tochter des Bergingenieurs
Wolfgang Baumgartner und seiner Frau
Ilse, geb. Redschatzegger.
Staatsangehörigkeit: österreichisch
- 1956 Umzug mit den Eltern nach Paris
(Frankreich)
- 1958 Einschulung in die französische Schule
Cours Montalembert, Paris 7^{ème}
- 1962 - 1973 Besuch der Deutschen Schule Paris
- 13.6.1973 Reifeprüfung
- 1974 - 1978 Studium der Chemie an der Ludwig-
Maximilians-Universität München mit
dem Wahlfach Pharmakologie
- 20.12.1978 Diplom-Hauptprüfung für Studierende
der Chemie
Diplomarbeit am Lehrstuhl für an-
organische Festkörperchemie zum Thema:
Untersuchungen an polymeren
Koordinationsverbindungen
- 1979 Beginn der vorliegenden Dissertations-
arbeit in den Forschungslaboratorien
der Siemens AG

